

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4341533号

(P4341533)

(45) 発行日 平成21年10月7日(2009.10.7)

(24) 登録日 平成21年7月17日(2009.7.17)

(51) Int. Cl.		F 1			
<b>G03G</b>	<b>9/087</b>	<b>(2006.01)</b>	G03G	9/08	321
<b>G03G</b>	<b>9/08</b>	<b>(2006.01)</b>	G03G	9/08	331
			G03G	9/08	381
			G03G	9/08	365

請求項の数 3 (全 29 頁)

(21) 出願番号	特願2004-334233 (P2004-334233)	(73) 特許権者	000005496
(22) 出願日	平成16年11月18日(2004.11.18)		富士ゼロックス株式会社
(65) 公開番号	特開2006-145725 (P2006-145725A)		東京都港区赤坂九丁目7番3号
(43) 公開日	平成18年6月8日(2006.6.8)	(74) 代理人	100079049
審査請求日	平成19年10月16日(2007.10.16)		弁理士 中島 淳
		(74) 代理人	100084995
			弁理士 加藤 和詳
		(74) 代理人	100085279
			弁理士 西元 勝一
		(74) 代理人	100099025
			弁理士 福田 浩志
		(72) 発明者	石山 孝雄
			神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロックス株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 静電荷像現像用トナー及びその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

結着樹脂として結晶性樹脂及び少なくとも1種類の非結晶性樹脂を含み、正弦波振動法による動的粘弾性測定において、測定周波数を  $0.1 \sim 100 \text{ rad/sec}$  の範囲、測定歪を  $0.02 \sim 4.5\%$  の範囲として、温度  $60$  及び  $80$  で測定された周波数分散特性から求められる緩和スペクトルにおける緩和弾性率  $H$  の極小値が  $10 \sim 900 \text{ Pa/cm}^2$  の範囲にあって、かつ、該極小値に対応する緩和時間が  $1 \sim 10000 \text{ sec}$  の範囲にあることを特徴とする静電荷像現像用トナー。

【請求項2】

前記測定周波数を  $0.1 \sim 100 \text{ rad/sec}$  の範囲、測定歪を  $0.02 \sim 4.5\%$  の範囲として、温度  $60$  で測定された周波数分散特性における、貯蔵弾性率の周波数分散曲線の勾配  $K$  が、  $0.12 \sim 0.87 \text{ Pa/cm}^2$  の範囲にあることを特徴とする請求項1に記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項3】

請求項1または2に記載の静電荷像現像用トナーの製造方法であって、少なくとも、体積平均粒径が  $1 \mu\text{m}$  以下の結晶性樹脂を含む樹脂を分散した樹脂微粒子分散液、着色剤を分散した着色剤分散液、及び離型剤を分散した離型剤分散液を混合し、これをアルミニウムイオンの存在下で凝集粒子として形成させる凝集工程と、該凝集粒子の成長を停止させた後、これを加熱せしめ融合・合一する融合工程とを含むことを特徴とする静電荷像現像用トナーの製造方法。

10

20

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、電子写真法または静電記録法等により形成される静電荷像を現像剤により現像する際に用いられる静電荷現像用トナー及びその製造方法に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

電子写真法など静電荷像を経て画像情報を可視化する方法は、現在様々な分野で利用されている。電子写真法においては、帯電、露光工程により感光体上に静電荷像を形成し、静電荷像現像用トナー（以下、単に「トナー」という場合がある）を含む現像剤で静電荷像を現像し、転写、定着工程を経てこれが可視化される。

10

## 【0003】

ここで用いられる現像剤には、トナーとキャリアとからなる2成分現像剤と、磁性トナーまたは非磁性トナーを単独で用いる1成分現像剤とが知られているが、そのトナーの製法は通常、熱可塑性樹脂を顔料、帯電制御剤、ワックスなどの離型剤とともに熔融混練し、冷却後、微粉碎・分級する混練粉碎製法が利用されている。

## 【0004】

これらのトナーには、必要であれば流動性やクリーニング性を改善するための無機、有機の微粒子をトナー粒子表面に添加することもある。これらの方法はかなり優れたトナーを製造しうるが、トナー形状がほぼ不定形に限定されること、微粉が発生しやすいこと、離型剤や色材が表面露出しやすいこと等により、現像器中でのストレス等による現像性の低下や画質劣化、他部材への汚染などの問題を生ずる場合がある。

20

## 【0005】

近年、意図的にトナー形状及びトナーの表面構造の制御を可能とする手段として、乳化重合凝集法によるトナーの製造方法が提案されている（例えば、特許文献1、2参照）。これらは、一般に乳化重合などにより樹脂微粒子分散液を作製し、一方溶媒に着色剤を分散した着色剤分散液を作製した後、これらを混合し、トナー粒径に相当する凝集粒子を形成し、加熱することによって融合・合一させトナーとする製造方法である。この方法によって、ある程度はトナー形状を制御でき、帯電性、耐久性の改善を図ることができるが、内部構造がほぼ均一になることから定着の際における被記録体の剥離性、OHPを出力した際の透明性の安定化、更には、カラートナーにおける帯電量の色間差の存在などの問題を残している。

30

## 【0006】

このように電子写真プロセスにおいては、様々な機械的ストレス下でもトナーが安定して性能を維持するために、表面への離型剤の露出を抑制したり、定着性を損なわずに表面硬度を高くするとともにトナー自体の機械的強度を向上させ、かつ十分な帯電性・定着性とを両立させることが必要である。

## 【0007】

また、近年の高速化やこれに伴う低エネルギー消費の観点から、均一帯電性、持続性、トナー強度、狭粒度分布のトナーが益々重要になりつつある。更に、これらのマシンの高速化や省エネルギー性等に鑑みると、一層の低温定着性も必要となってきた。

40

## 【0008】

前記低温定着の観点からは、トナー自体の定着温度を低くする手段として、トナー用バインダー樹脂のガラス転移点（ $T_g$ ）を低くする技術が一般的に行われている。しかし、 $T_g$ をあまりに低くし過ぎると、粉体の凝集（ブロッキング）が起こり易くなったり、定着画像上のトナーの保存性がなくなるため、実用上60が下限である。このガラス転移点は、現在多く市販されているトナー用樹脂の設計ポイントであり、ガラス転移点を下げる方法では今以上に低温定着可能なトナーを得ることはできず問題があった。また、可塑剤を用いることによって、定着温度を下げることはできるが、トナーの保存時または現像器内においてブロッキングが発生するため問題があった。

50

## 【0009】

ブロッキング防止、60 までの画像保存性、及び低温定着性の両立の手段として、トナーを構成するバインダー樹脂として結晶性樹脂を用いる技術が古くから知られている（例えば、特許文献3参照）。また、オフセット防止、圧力定着等を目的として、結晶性樹脂を用いる技術が古くから知られている（例えば、特許文献4、5参照）。しかし、上記開示技術では、用いる樹脂の融点が62～66 と低温過ぎて、粉体や画像の信頼性に問題があったり、また、結晶性樹脂の紙への定着性能が十分ではないという問題があったりする。

## 【0010】

紙への定着性の改善が期待される結晶性樹脂として、ポリエステル樹脂が挙げられる。結晶性ポリエステル樹脂をトナーに用いる技術としては、ガラス転移温度40 以上の非結晶性ポリエステル樹脂と、融点130～200 の結晶性ポリエステル樹脂とを混合して用いる技術がある（例えば、特許文献6参照）。しかしこの技術では、優れた微粉碎性、耐ブロッキング性を有するものの、結晶性ポリエステル樹脂の融点が高いため、従来以上の低温定着性は達成できず問題があった。

10

## 【0011】

前記問題を解決するため、融点が110 以下の結晶性樹脂を用い、非結晶性樹脂を混合させたトナーを用いる技術が提案されている（例えば、特許文献7参照）。しかし、結晶性樹脂に対して非結晶性樹脂を混合する場合には、トナーの融点降下が起こり、トナーブロッキングが起こったり、画像の保存性の悪化等、実用上問題があった。また、非結晶性樹脂成分が多い場合には、非結晶性樹脂成分の特性が大きく反映されるため、定着温度を従来のもより低下させることは難しい。このため、トナー用樹脂として結晶性樹脂を単独で用いるか、非結晶性樹脂を混合してもごくわずかの量でないとは実用は難しく問題があった。

20

## 【0012】

さらに結晶性ポリエステル樹脂を用いた技術として、いくつかの提案がなされているが（例えば、特許文献8～10参照）、これらの技術において、結晶性ポリエステル樹脂は、テレフタル酸のカルボン酸成分に対して、炭素数の少ないアルキレングリコールや脂環族アルコールを用いた樹脂である。これらのポリエステル樹脂は、上記文献中に結晶性ポリエステル樹脂との記述はあるものの、実質的に部分結晶性ポリエステル樹脂であるため、トナー（結着樹脂）の温度に対する粘度変化が急峻でなく、ブロッキング性・画像の保存性に問題はないものの、熱ロール定着において、低温定着を実現することはできなかった。

30

## 【0013】

さらに、架橋構造を有する結晶性ポリエステル樹脂を主成分として含むトナーが耐ブロッキング性・画像の保存性に優れ、かつ低温定着を実現し得ることが示されているが（例えば、特許文献11参照）、なおオイルレス定着における剥離安定性が不安定であるといった問題があった。また、結晶性樹脂を単独で用いた場合、確かに低温定着、トナーの保管性やドキュメント保存性は改善されるものの、定着された画像の強度が低く、引っかき等によって容易の画像欠損が生じるという問題があった。

40

## 【0014】

また、これらのトナーを用いて複写機やプリンターにより両面プリントが行われる場合、特に片面がべた画像であって、もう一方の面にハーフトーン画像がプリントされる場合に、定着性が大きく変化し、画像のプリントされた用紙のそり（いわゆるカール）が発生するという問題があった。

## 【0015】

更に、高速・低圧定着システムにおいての定着性の向上観点から、トナー内部の離型剤分散性の向上によるオイルレス剥離性の改善を、たとえば、トナーの動的粘弾性測定から求められる緩和弾性率と緩和時間とを規定することにより行うことが開示されている（例えば、特許文献12参照）。この方法によれば、トナーの定着時の挙動は、定着システム

50

におけるトナー粒子の変形とその応力緩和現象であって、かつその中で温度が作用しトナーのガラス状態から熔融状態への状態変化に関わることであるから、確かに一般的に従来からパラメータとして用いられている貯蔵弾性率や損失弾性率、あるいはそれらの比である損失正接では、十分に制御できなかったトナー内部構造由来の定着特性や定着された画像の応力に関し、ある程度精密に制御することができ、内部応力の低減は図ることができる。しかしながら、これでは、定着性のプロセス（例えばプロセススピード）依存性や、両面プリント時における特に薄い用紙の場合の画像のそりといった問題を回避することができないことがあり、これらの問題を更に解消できるトナーの実用化が望まれている。

【特許文献 1】特開昭 63 - 282752 号公報

【特許文献 2】特開平 6 - 250439 号公報

10

【特許文献 3】特公昭 56 - 13943 号公報

【特許文献 4】特公昭 62 - 39428 号公報

【特許文献 5】特公昭 63 - 25335 号公報

【特許文献 6】特公昭 62 - 39428 号公報

【特許文献 7】特公平 4 - 30014 号公報

【特許文献 8】特開平 4 - 120554 号公報

【特許文献 9】特開平 4 - 239021 号公報

【特許文献 10】特開平 5 - 165252 号公報

【特許文献 11】特開 2001 - 117268 号公報

【特許文献 12】特開 2000 - 81721 号公報

20

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0016】

従って、本発明は、前記従来における諸問題を解決し、以下の目的を達成することを課題とする。すなわち、本発明は、低温での定着性、トナーの耐ブロッキング性に優れ、かつ薄紙における両面プリント時の用紙のそり（カール）や定着性のプロセススピード依存性の少ない静電荷像現像用トナー及びその製造方法を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0017】

上記課題は、以下の本発明により達成される。すなわち本発明は、

30

< 1 > 結着樹脂として結晶性樹脂及び少なくとも 1 種類の非結晶性樹脂を含み、正弦波振動法による動的粘弾性測定において、測定周波数を  $0.1 \sim 100 \text{ rad/sec}$  の範囲、測定歪を  $0.02 \sim 4.5\%$  の範囲として、温度  $60$  及び  $80$  で測定された周波数分散特性から求められる緩和スペクトルにおける緩和弾性率  $H$  の極小値が  $10 \sim 900 \text{ Pa/cm}^2$  の範囲にあつて、かつ、該極小値に対応する緩和時間が  $1 \sim 10000 \text{ sec}$  の範囲にあることを特徴とする静電荷像現像用トナーである。

【0018】

< 2 > 前記測定周波数を  $0.1 \sim 100 \text{ rad/sec}$  の範囲、測定歪を  $0.02 \sim 4.5\%$  の範囲として、温度  $60$  で測定された周波数分散特性における、貯蔵弾性率の周波数分散曲線の勾配  $K$  が、 $0.12 \sim 0.87 \text{ Pa/cm}^2 \cdot$  の範囲にあることを特徴とする < 1 > に記載の静電荷像現像用トナーである。

40

【0019】

< 3 > 透過型電子顕微鏡観察による断面観察において、トナー全体がコア/シェル構造であり、内部に非晶性樹脂の海構造中に結晶性樹脂結晶及び離型剤結晶が島構造として共存し、該結晶性樹脂結晶の形状が塊状であり、かつ前記離型剤結晶の伸辺長が  $0.5 \sim 1.5 \mu\text{m}$  の範囲であることを特徴とする < 1 > または < 2 > に記載の静電荷像現像用トナーである。

【0020】

< 4 > < 1 > ~ < 3 > のいずれかに記載の静電荷像現像用トナーの製造方法であつて、少なくとも、体積平均粒径が  $1 \mu\text{m}$  以下の結晶性樹脂を含む樹脂を分散した樹脂微粒子

50

分散液、着色剤を分散した着色剤分散液、及び離型剤を分散した離型剤分散液を混合し、これをアルミニウムイオンの存在下で凝集粒子として形成させる凝集工程と、該凝集粒子の成長を停止させた後、これを加熱せしめ融合・合一する融合工程とを含むことを特徴とする静電荷像現像用トナーの製造方法である。

【0021】

<5> 前記凝集工程の後であって融合工程の前に、凝集粒子を分散させた凝集粒子分散液に非晶性樹脂の樹脂微粒子を分散させた樹脂微粒子分散液を添加混合して、前記凝集粒子に前記樹脂微粒子を付着させて付着粒子を形成する付着工程をさらに含むことを特徴とする<4>に記載の静電荷像現像用トナーの製造方法である。

【発明の効果】

10

【0022】

本発明によれば、低温での定着性に優れ、かつ薄紙で両面プリントした際の用紙そり性、定着性のプロセススピード依存性の少ない優れた静電荷像現像用トナーおよびその製造方法を提供することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0023】

以下、本発明を詳細に説明する。

<静電荷像現像用トナー>

本発明の静電荷像現像用トナーは、結着樹脂として結晶性樹脂及び少なくとも1種類の非結晶性樹脂を含み、正弦波振動法による動的粘弾性測定において、測定周波数を0.1 ~ 100 rad/secの範囲、測定歪を0.02 ~ 4.5%の範囲として、温度60及び80で測定された周波数分散特性から求められる緩和スペクトルにおける緩和弾性率Hの極小値が10 ~ 900 Pa/cm<sup>2</sup>の範囲にあって、かつ、該極小値に対応する緩和時間が1 ~ 10000 secの範囲にあることを特徴とする。

20

【0024】

定着後の画像がそりやすくなるのは、定着されたトナーが粘着状態(粘性支配状態)から固体状態(弾性支配状態)となるときの収縮が大きいことによる。前記のように、トナーの定着時の挙動は、定着システムにおけるトナー粒子の変形とその応力緩和現象であることから、温度が作用するトナーの応力緩和挙動を制御することにより、前記定着後の画像のそりを低減することができると考えられる。

30

【0025】

本発明においては、正弦波振動法による動的粘弾性測定を、条件として周波数を0.1 ~ 100 rad/secの範囲、測定歪を0.02 ~ 4.5%の範囲として行い、温度60及び80で測定された周波数分散特性から求められる緩和スペクトルにおける緩和弾性率Hの極小値及び該極小値に対応する緩和時間を一定範囲とすることにより、定着時の発生応力を制御し前記トナーの応力緩和による収縮を低減することができることを見出した。

【0026】

トナーの定着時の挙動は、弾性変形と粘性変形との和によって記述されるが、弾性がフックアン、粘性がニュートニアン、すなわち、弾性率と粘性率が時間によって変化しないものと仮定すると、粘弾性変形(せん断速度)は、下記式(1)で表される。

40

$$d / dt = 1 / G \times d \cdot dt + \dots \text{式(1)}$$

( :せん断歪み、 :せん断応力、G:せん断弾性率、 :粘度、t:時間)

【0027】

ここで、変形が時間によって変化しないと仮定した場合、応力は下記式(2)で示される。

$$= \sigma_0 \exp(-t / \tau) \dots \text{式(2)}$$

( $\sigma_0$ : t = 0のときの応力、t:時間、 $\tau$ :緩和時間( = / G ))

【0028】

すなわち、 $d / dt = 0$ が意味するものは、あるひとつの自由度を持った熱運動の激

50

しさが、ひずみによってある平衡値に近づく時間の変化が  $\sigma_0 \exp(-t/\tau)$  である。したがって、この応力は、時間とともに減少する。これが緩和として定義される。具体的には、 $t = \tau$  の際の減少率であって、 $\tau/\tau_0$  は  $1/e$  ( $e$  は自然対数) となり、応力が  $1/e$ 、すなわち  $0.3679$  倍になるまでの時間を表すこととなり、緩和の速度を示すことができる。

【0029】

一般にトナー全体として定着時の応力緩和は、トナー内部におけるさまざまな小さな流動変形による緩和の総和である。実際のトナー内部は均質でなく、複合体であることから、この緩和が重要となる。また前記緩和は、一般に多要素モデルであらわされるが、この際の応力とひずみとの関係は、下記式(3)で表される。

$$\sigma/\sigma_0 = G(t) = \sum G_i \exp(-t/\tau_i) \quad \dots \text{式(3)}$$

【0030】

この  $G(t)$  が緩和弾性率であって、トナー変形の各微小時間ごとの弾性率を示し、これは時間によって変化する。したがって、同一のトナーであっても、それを急激に変形させれば弾性を、そしてゆっくり変形させれば粘性を示し、その中間領域では粘弾性を示す。この変形に要する時間をタイムスケール(観測時間)として定義するが、トナーの力学的な性質はこれによって影響を受ける。

【0031】

また、緩和時間  $\tau$  が小さい場合には  $G$  が大きくなり、ある時間  $t$  においては、それぞれの  $\tau$  に応じて緩和することから、変形時間の代わりに緩和時間を適用すると  $G(t)$  は式(4)で表される。

$$G(t) = \sum G(\tau) \exp(-t/\tau) d\tau \quad \dots \text{式(4)}$$

この式における  $G(\tau)$  を緩和スペクトルと呼ぶのが一般的である。

【0032】

更に、一般にトナーは主として高分子材料よりなるため、この緩和スペクトルは楔形の部分と箱型の部分とからなり、該楔形の部分では高分子の側鎖の緩和が現れ、楔形の内部では主にセグメントのミクロブラウン運動による流動緩和が現れ、箱型部分ではセグメントのマクロブラウン運動による流動の緩和が現れることが知られている。すなわち、運動する部分の大きさが大きくなるにつれて、緩和時間は長くなり、かつこれが寄与する弾性率が低下し、反対に運動する部分が小さくなると関与する弾性率は大きくなる。

【0033】

後述するように、トナーの一定温度における貯蔵弾性率の周波数分散特性を測定し、これから前記緩和スペクトルを求めた場合に、前記楔型部分(弾性支配領域)と箱型部分(粘性支配領域)との間に緩和弾性率  $H$  の極小値が存在することから、この極小値の緩和弾性率  $H$  の値と、極小値を示す緩和時間  $\tau$  とを一定範囲とすることで、定着時におけるトナーの弾性と粘性とのバランス、変形に対する応力緩和の時間を制御することができる。

本発明者等は、前記のように、定着後の画像のそりを低減させることができる緩和弾性率  $H$  の極小値の範囲及びこれに対応する緩和時間  $\tau$  の範囲を見出すとともに、これらの特性を満足することができるトナーの構造制御を行い、本発明を完成させた。

【0034】

既述のように、本発明においては、緩和スペクトルにおける緩和弾性率  $H$  の極小値は  $10 \sim 900 \text{ Pa/cm}^2$  の範囲にあって、かつ、該極小値に対応する緩和時間  $\tau$  が  $10 \sim 10000 \text{ sec}$  の範囲にあることが必要である。

【0035】

緩和弾性率  $H$  の極小値が  $10 \text{ Pa/cm}^2$  より小さいと、トナーの結着樹脂内の不均一性が大きく、歪の応答性が低下するため、コールドオフセット(低温オフセット)に対するプロセススピード依存性に対し効果を有するものの、薄紙を使用した両面プリント時の用紙のそりが大きくなり、また定着強度も低下する傾向がある。また、緩和弾性率  $H$  の極小値が  $900 \text{ Pa/cm}^2$  よりも大きいと、定着されたトナーの応力緩和による収縮が大きくなり、特にプロセススピードが  $300 \text{ mm/sec}$  を超えて用紙に薄紙を用いた場合

10

20

30

40

50

に、定着強度やそりは問題ないものの、コールドオフセットが発生しやすくなる場合がある。

【0036】

このトナーの特性値の両立のためには、前述の極小値に対応する緩和時間を調整することにより、問題を解決できる。極小値に対応する緩和時間が小さければ画像のそり、定着強度を向上させ、また緩和時間が大きければ、コールドオフセットに対するのプロセススピード依存性を低下させることができる。緩和時間が1 secよりも短い場合は、前述のごとくコールドオフセットに対するのプロセススピード依存性が大きくなり、また、10000 secよりも長い場合は、反対に画像収縮に伴うそりは大きくなり、トナー結着樹脂内の不均一性が增大するため、定着画像の強度が得られなくなる。

10

【0037】

前記緩和弾性率Hの極小値は10~900 Pa/cm<sup>2</sup>の範囲が好ましく、50~900 Pa/cm<sup>2</sup>の範囲がより好ましい。また、前記対応する緩和時間は10~10000 secの範囲が好ましく、10~9000 secの範囲がより好ましい。

【0038】

前記本発明における緩和スペクトルは、正弦波振動法による動的粘弾性測定において、測定周波数を0.1~100 rad/secの範囲、測定歪を0.02~4.5%の範囲として、温度60及び80で測定された周波数分散特性から求められる。

【0039】

前記動的粘弾性の測定としては、正弦波振動法による動的粘弾性測定の周波数分散が好ましく用いられる。また、該周波数分散においては、トナーのガラス状態からの遷移域にあり、トナーの定着性、熱保管性のいずれにも影響を及ぼす60が測定温度として好ましく用いられる。また、測定の際の歪は、樹脂の剛直性にもよるが、本発明においては、0.02~4.5%の範囲とした。

20

【0040】

緩和スペクトルは、前記60、80における貯蔵弾性率の周波数分散特性から、よく知られている温度時間換算則を用いて、重ね合わせカーブ(マスターカーブ)を作成し、これを前記緩和弾性と緩和時間とに数学的に変換することにより求めた。

【0041】

以下、本発明における緩和スペクトルの求め方を具体的に説明する。

30

まず、本発明における貯蔵弾性率の周波数分散は、以下の手順によって実施した。測定装置としては、ARES System(テキサスインスツルメント社製)を用い、測定治具に直径25mmの平行プレートを用意し、0点調整をした後、これに予め常温でプレス成型した厚さ2.1~2.3mmに調整した錠剤をセットする。次いで、測定治具の温度を95に調節して5分間加熱した。更に、厚さを2.0mmに調整し、温度を60まで1/minの降温速度で冷却する。恒温に達した後、周波数0.1~100 rad/secの範囲において歪率が0.02~4.5%になるように調整し、その時の各々の貯蔵弾性率を求め、貯蔵弾性率の周波数分散特性を得た。また、前記温度を80として、同様の測定を行った。

【0042】

40

次いで、得られた温度60、80における貯蔵弾性率の周波数特性カーブを、重ね合わせ原理に基づいて重ね合わせマスターカーブを作成する。この際、基準として60のカーブを設定する。次に、前記方法によって緩和スペクトルに変換した。

【0043】

この緩和スペクトルは、横軸が緩和時間、縦軸が緩和弾性率Hの関係として求められ、この緩和スペクトルの低緩和時間から高緩和時間にかけての緩和弾性率の低下の途中に現れる極小点から、緩和弾性率Hの極小値、それに対応する緩和時間を求めた。

【0044】

また一般に、前記動的粘弾性における周波数は、速度と対応することが知られている。このことから、本発明においてはまた、前記貯蔵弾性率の周波数分散特性の制御により、

50

低温定着性と定着性のプロセススピード（定着速度）に対する依存性の低減とを両立することができることを見出した。

【0045】

すなわち、前記測定周波数を  $0.1 \sim 100 \text{ rad/s}$  の範囲、測定歪を  $0.02 \sim 4.5\%$  の範囲として、温度  $60^\circ\text{C}$  で測定された周波数分散特性における貯蔵弾性率は、各プロセススピードにおけるガラス状態からの遷移域のトナーの硬さに対応するため、この周波数分散曲線の勾配  $K$  を一定範囲とすることにより、低温定着性とプロセススピードに対する依存性の低減とを最適化することができる。

【0046】

本発明においては、前記勾配  $K$  を  $0.12 \sim 0.87 \text{ Pa/cm}^2 \cdot \text{s}$  の範囲とすることが好ましく、 $0.15 \sim 0.8 \text{ Pa/cm}^2 \cdot \text{s}$  の範囲とすることがより好ましい。勾配  $K$  が  $0.12 \text{ Pa/cm}^2 \cdot \text{s}$  より小さいと、定着性のマシンのプロセス速度依存性は小さくなるが、トナー結着樹脂内の不均一性が大きく歪の応答性が低くなり、十分な定着強度が得られない場合がある。また、勾配  $K$  が  $0.87 \text{ Pa/cm}^2 \cdot \text{s}$  よりも大きいと、定着性のマシンプロセス依存性が大きくなり、特にプロセススピードが  $300 \text{ mm/sec}$  を超える場合にトナーの定着時の堅さが大きくなることから、十分な定着性が得られず、コールドオフセットが発生する場合がある。

10

【0047】

なお、前記勾配  $K$  は、前記  $60^\circ\text{C}$  における貯蔵弾性率の周波数分散曲線において、周波数  $0.1 \text{ rad/sec}$  及び  $100 \text{ rad/sec}$  に対応する各々の貯蔵弾性率の変化勾配として求められるものである。

20

【0048】

したがって、前記緩和スペクトルの極小値に関する条件を満たし、さらに上記周波数曲線にける勾配の条件を満たすトナーは、ブロッキング性に優れ、かつ低温定着性、薄紙における両面プリント時の用紙のカールを小さくできるだけでなく、定着性のトナーの速度依存性も大幅に低減されるものである。

【0049】

次に、本発明の静電荷像現像用トナーの構成について説明する。

本発明における結着樹脂は、結晶性樹脂及び少なくとも1種類の非晶性樹脂を含む。なお、本発明においては、結着樹脂とは通常のトナー粒子（母粒子）において主成分となる樹脂をいうが、例えば、後述するようなコア/シェル型のトナー粒子においては、コアだけでなくシェルをも含めた樹脂をいう。

30

【0050】

本発明における「結晶性樹脂」とは、示差走査熱量測定（DSC）において、階段状の吸熱量変化ではなく、明確な吸熱ピークを有するものをいう。

結晶性樹脂としては、結晶性を有する樹脂であれば特に制限はなく、具体的には、結晶性ポリエステル樹脂、結晶性ビニル系樹脂が挙げられるが、定着時の紙への定着性や帯電性、及び好ましい範囲での融点調整の観点から、結晶性ポリエステル樹脂が好ましい。また、適度な融点をもつ直鎖脂肪族系の結晶性ポリエステル樹脂がより好ましい。

【0051】

上記結晶性ポリエステル樹脂は、酸（ジカルボン酸）成分と、アルコール（ジオール）成分とから合成されるものである。なお、本発明では、結晶性のポリエステル主鎖に対して、他成分を50質量%以下の割合で共重合した共重合体も結晶性ポリエステル樹脂とする。

40

【0052】

結晶性ポリエステル樹脂の製造方法としては、特に制限はなく、酸成分とアルコール成分とを反応させる一般的なポリエステル重合法で製造することができ、例えば、直接重縮合、エステル交換法等が挙げられ、モノマーの種類によって使い分けて製造することができる。

【0053】

50

結晶性ポリエステル樹脂の製造は、重合温度 180 ~ 230 の間で行うことができ、必要に応じて反応系内を減圧にし、縮合時に発生する水やアルコールを除去しながら反応させる。モノマーが反応温度下で溶解または相溶しない場合は、高沸点の溶剤を溶解補助剤として加え溶解させても良い。重縮合反応においては、溶解補助溶剤を留去しながら行う。共重合反応において相溶性の悪いモノマーが存在する場合は、あらかじめ相溶性の悪いモノマーと、そのモノマーと重縮合予定の酸またはアルコールとを縮合させておいてから主成分と共に重縮合させると良い。

【0054】

結晶性ポリエステル樹脂の製造時に使用可能な触媒としては、ナトリウム、リチウム等のアルカリ金属化合物；マグネシウム、カルシウム等のアルカリ土類金属化合物；亜鉛、マンガン、アンチモン、チタン、スズ、ジルコニウム、ゲルマニウム等の金属化合物；亜リン酸化合物、リン酸化合物、及びアミン化合物等が挙げられる。

10

【0055】

具体的には、例えば、酢酸ナトリウム、炭酸ナトリウム、酢酸リチウム、炭酸リチウム、酢酸カルシウム、ステアリン酸カルシウム、酢酸マグネシウム、酢酸亜鉛、ステアリン酸亜鉛、ナフテン酸亜鉛、塩化亜鉛、酢酸マンガン、ナフテン酸マンガン、チタンテトラエトキシド、チタンテトラプロポキシド、チタンテトライソプロポキシド、チタンテトラブトキシド、三酸化アンチモン、トリフェニルアンチモン、トリブチルアンチモン、ギ酸スズ、シュウ酸スズ、テトラフェニルスズ、ジブチルスズジクロライド、ジブチルスズオキシド、ジフェニルスズオキシド、ジルコニウムテトラブトキシド、ナフテン酸ジルコニウム、炭酸ジルコニール、酢酸ジルコニール、ステアリン酸ジルコニール、オクチル酸ジルコニール、酸化ゲルマニウム、トリフェニルホスファイト、トリス(2,4-t-ブチルフェニル)ホスファイト、エチルトリフェニルホスホニウムプロマイド、トリエチルアミン、トリフェニルアミン等の化合物が挙げられる。

20

【0056】

一方、前記結晶性ビニル系樹脂としては、モノマーとして、(メタ)アクリル酸アミル、(メタ)アクリル酸ヘキシル、(メタ)アクリル酸ヘプチル、(メタ)アクリル酸オクチル、(メタ)アクリル酸ノニル、(メタ)アクリル酸デシル、(メタ)アクリル酸ウンデシル、(メタ)アクリル酸トリデシル、(メタ)アクリル酸ミリスチル、(メタ)アクリル酸セチル、(メタ)アクリル酸ステアリル、(メタ)アクリル酸オレイル、(メタ)アクリル酸ベヘニル等の長鎖アルキル、アルケニルの(メタ)アクリル酸エステルなどを用いたビニル系樹脂が挙げられる。なお、上記において、「(メタ)アクリル」なる記述は、「アクリル」及び「メタクリル」のいずれをも含むことを意味するものである。

30

【0057】

本発明における結晶性樹脂の融点としては、好ましくは50 ~ 120 の範囲であり、より好ましくは60 ~ 110 の範囲である。前記融点が50 より低いと、トナーの保存性や定着後のトナー画像の保存性が問題となる場合がある。一方120 より高いと、従来のトナーに比べて十分な低温定着が得られない場合がある。

【0058】

上記結晶性樹脂の融点の測定には、示差走査熱量計(パーキンエルマー社製、DSC-7)を用いることができる。この装置の検出部の温度補正はインジウムと亜鉛との融点を用い、熱量の補正にはインジウムの融解熱を用いる。サンプルは、アルミニウム製パンを用い、対照用に空パンをセットし、昇温速度10 / minで室温から150 まで測定を行った時の、ASTM D3418-8に示す示差走査熱量測定用の融解ピーク温度として求めることができる。また、結晶性樹脂には、複数の融解ピークを示す場合があるが、本発明においては、最大のピークをもって融点とみなす。

40

【0059】

本発明における「非晶性樹脂」とは、前記DSCにおいて明確な吸熱ピークではなく、階段状の吸熱変化のみを有するものをいう。

本発明における非晶性樹脂としては、公知の樹脂材料を用いることができるが、非晶性

50

ポリエステル樹脂が特に好ましい。

【0060】

上記非晶性ポリエステル樹脂とは、主として多価カルボン酸類と多価アルコール類との縮重合により得られるものである。

本発明における非晶性ポリエステル樹脂の製造に用いる多価カルボン酸類としては、例えば、テレフタル酸、イソフタル酸、オルソフタル酸、1,5-ナフタルレンジカルボン酸、2,6-ナフタルレンジカルボン酸、ジフェン酸等の芳香族ジカルボン酸、p-オキシ安息香酸、p-(ヒドロキシエトキシ)安息香酸等の芳香族オキシカルボン酸、コハク酸、アルキルコハク酸、アルケニルコハク酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカンジカルボン酸等の脂肪族ジカルボン酸、フマル酸、マレイン酸、イタコン酸、メサコン酸、シトラコン酸、ヘキサヒドロフタル酸、テトラヒドロフタル酸、ダイマー酸、トリマー酸、水添ダイマー酸、シクロヘキサレンジカルボン酸、シクロヘキセンジカルボン酸等の不飽和脂肪族及び脂環族ジカルボン酸等を、また多価カルボン酸としては、他にトリメリット酸、トリメシン酸、ピロメリット酸等の三価以上の多価カルボン酸等を用いることができる。

10

【0061】

本発明では、5モル%以上のシクロヘキサレンジカルボン酸を含む多価カルボン酸類を用いることが望ましく、さらには、シクロヘキサレンジカルボン酸の使用量は多価カルボン酸中10~70モル%の範囲が好ましく、15~50モル%の範囲がさらに好ましく、20~40モル%の範囲の使用が特に好ましい。また、シクロヘキサレンジカルボン酸としては1,4-シクロヘキサレンジカルボン酸、1,3-シクロヘキサレンジカルボン酸、1,2-シクロヘキサレンジカルボン酸の1種または2種以上を用いることができる。またシクロヘキササン環の水素の一部をアルキル基等に置換したものを組み合わせても良い。シクロヘキサレンジカルボン酸の含有量が前記範囲に満たないと定着特性が発揮されず、また多いと樹脂の単価が上がり、コスト上問題となる場合がある。

20

【0062】

非晶性ポリエステル樹脂の製造に用いる多価アルコール類としては脂肪族多価アルコール類、脂環族多価アルコール類、芳香族多価アルコール類等を例示することができる。脂肪族多価アルコール類としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、1,3-プロパンジオール、2,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、ジメチロールヘプタン、2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタンジオール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール、 $\epsilon$ -カプロラクトン等のラクトン類を開環重合して得られるラクトン系ポリエステルポリオール等の脂肪族ジオール類、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、グリセリン、ペンタエルスリトール等のトリオール及びテトラオール類等を例示することができる。

30

【0063】

前記脂環族多価アルコール類としては、1,4-シクロヘキサジオール、1,4-シクロヘキサジメタノール、スピログリコール、水素化ビスフェノールA、水素化ビスフェノールAのエチレンオキシド付加物及びプロピレンオキシド付加物、トリシクロデカンジオール、トリシクロデカンジメタノール、ダイマージオール、水添ダイマージオール等を例示することができる。

40

【0064】

前記芳香族多価アルコール類としては、パラキシレングリコール、メタキシレングリコール、オルトキシレングリコール、1,4-フェニレングリコール、1,4-フェニレングリコールのエチレンオキシド付加物、ビスフェノールA、ビスフェノールAのエチレンオキシド付加物及びプロピレンオキシド付加物等が挙げられる。

【0065】

また、トナー帯電特性の環境安定性を改善する目的のため、ポリエステル樹脂末端の極

50

性基を封鎖し、単官能単量体がポリエステル樹脂に導入される場合がある。該単官能単量体としては、安息香酸、クロロ安息香酸、プロモ安息香酸、パラヒドロキシ安息香酸、スルホ安息香酸モノアンモニウム塩、スルホ安息香酸モノナトリウム塩、シクロヘキシルアミノカルボニル安息香酸、*n*-ドデシルアミノカルボニル安息香酸、ターシャリーブチル安息香酸、ナフタレンカルボン酸、4-メチル安息香酸、3-メチル安息香酸、サリチル酸、チオサリチル酸、フェニル酢酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、イソ酪酸、オクタンカルボン酸、ラウリル酸、ステアリル酸、及びこれらの低級アルキルエステル、等のモノカルボン酸類、あるいは脂肪族アルコール、芳香族アルコール、脂環族アルコール等のモノアルコールを用いることができる。

【0066】

また、前記公知の非結晶性樹脂としては、スチレン-アクリル系樹脂も使用できる。具体的には、例えば、スチレン、パラクロロスチレン、*n*-メチルスチレン等のスチレン類：アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸*n*-プロピル、アクリル酸*n*-ブチル、アクリル酸ラウリル、アクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸*n*-プロピル、メタクリル酸ラウリル、メタクリル酸2-エチルヘキシル等のビニル基を有するエステル類：アクリロニトリル、メタクリロニトリル等のビニルニトリル類：ビニルメチルエーテル、ビニルイソブチルエーテル等のビニルエーテル類：ビニルメチルケトン、ビニルエチルケトン、ビニルイソプロペニルケトン等のビニルケトン類：エチレン、プロピレン、ブタジエンなどのポリオレフィン類：などの単量体の重合体、これらを2種以上組み合わせて得られる共重合体またはこれらの混合物を挙げることができ、さらにはエポキシ樹脂、ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリアミド樹脂、セルロース樹脂、ポリエーテル樹脂等、非ビニル縮合系樹脂、あるいはこれらと前記ビニル系樹脂との混合物やこれらの共存下でビニル系単量体を重合する際に得られるグラフト重合体等も使用できる。

【0067】

本発明に用いられる非晶性樹脂のガラス転移点は40以上であることが必須であり、45以上であることが好ましく、50以上であることがより好ましく、50以上90未満であることがさらに好ましい。ガラス転移点が40より低いと、取扱い中あるいは保存中にトナーが凝集する傾向がみられ、保存安定性に問題を生ずる場合があり、かつトナーの収縮が大きくなり両面プリント時の用紙のそりが大きくなる。また、90以上

【0068】

また、本発明に用いられる非晶性樹脂の軟化点は、60~90の範囲であることが好ましい。樹脂の軟化温度をこれより低く抑えたトナーにおいては、取扱い中あるいは保存中に凝集する傾向がみられ、特に長時間の保存において、流動性が大きく悪化する場合がある。軟化点がこれより高い場合には定着性に支障をきたす。また定着ロールを高温に加熱する必要が生じるために、定着ロールの材質、ならびに複写される基材の材質が制限される。

なお、ここでいう軟化点とは、フローテスト（島津製作所製、CFT-500）を用い、直径1mm、厚み1mmのノズルにより、荷重10kgf（98N）において測定した

【0069】

本発明においては、結着樹脂として前記結晶性樹脂及び少なくとも1種類の前記非晶性樹脂を含むことが必要である。したがって、トナー粒子の作製において、結晶性樹脂と非結晶性樹脂とを同時に混合して使用することが好ましい。また、前記のように本発明における結着樹脂とは、コア/シェル構造におけるシェルをも含めたものをも意味するため、例えばコアとして結晶性樹脂、シェルとして非晶性樹脂を用いた構成であってもよい。

【0070】

ここで前記結晶性樹脂は、前記結着樹脂を構成する成分のうち、5~70質量%の範囲で含まれることが好ましく、10~50質量%の範囲で含まれることがより好ましい。結

10

20

30

40

50

晶性樹脂の割合が70質量%を超えると、良好な定着特性は得られ定着性のプロセス速度依存性は確かに低減されるが、結晶性樹脂の特性が支配的となることから、定着画像中の相分離構造が不均一となり、定着画像の強度、特に引っかかり強度が低下し、傷がつきやすくなるといった問題を呈することがある。

**【0071】**

一方、結晶性樹脂の割合が5質量%未満では、結晶性樹脂由来のシャープメルト性が得られず、単純に可塑が発生することがあり、良好な低温定着性を確保しつつ、耐トナーブロッキング性、画像保存性を保つことができないことがある。また、また、前記トナーの貯蔵弾性率の周波数依存性、即ち定着速度依存性が大きくなり、定着スピードが大きい場合定着性が悪化する場合がある。

10

**【0072】**

結晶性樹脂と非晶性樹脂との比率（結晶性/非晶性）は、質量比で5/95～70/30の範囲が前記動的粘弾性特性を満足するためには好ましく、特に好ましくは、10/90～50/50の範囲である。

**【0073】**

本発明のトナーに用いられる離型剤としては、ASTM D3418-8に準拠して測定された主極大吸熱ピークのピーク温度が50～110の範囲内にある物質が好ましい。ピーク温度が50未満であると定着時にオフセットを生じやすくなる場合がある。また、110を超えると離型剤の粘度が高くなり、定着温度が高くなるばかりでなく、オイルレス定着時の離型剤溶出性が低下し剥離性を損なう場合がある。

20

**【0074】**

なお、上記主極大吸熱ピークのピーク温度は、離型剤について前記パーキンエルマー社製のDSC-7を用いた同様のDSC測定を行い、測定された1つ以上の吸熱ピークのうちの最大ピークのピーク位置温度として求めたものである。

**【0075】**

離型剤の例としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン等の低分子量ポリオレフィン類：加熱により軟化点を有するシリコン類：オレイン酸アミド、エルカ酸アミド、リシノール酸アミド、ステアリン酸アミド等のような脂肪酸アミド類：カルナウバワックス、ライスワックス、キャンデリラワックス、木ロウ、ホホバ油等のような植物系ワックス：ミツロウのごとき動物系ワックス：モンタンワックス、オゾケライト、セレシン、パラフィンワックス、マイクロクリスタリンワックス、マイクロクリスタリンワックス、フィッシュアトロプシュワックス等のような鉱物或いは石油系ワックス：などが挙げられ、さらにそれらの変性物も使用できる。

30

**【0076】**

離型剤の添加量としては、結着樹脂100質量部に対し5～25質量部の範囲が好ましく、7～20質量部の範囲であることがより好ましい。

**【0077】**

本発明のトナーにおける着色剤としては、公知のものが使用できる。

例えば、黒色顔料としては、カーボンブラック、酸化銅、二酸化マンガン、アニリンブラック、活性炭、非磁性フェライト、マグネタイト等が挙げられる。

40

黄色顔料としては、例えば、黄鉛、亜鉛黄、黄色酸化鉄、カドミウムイエロー、クロムイエロー、ハンザイエロー、ハンザイエロー10G、ベンジジンイエローG、ベンジジンイエローGR、スレンイエロー、キノリンイエロー、パーマネントイエローNCG等が挙げられる。

**【0078】**

橙色顔料としては、赤色黄鉛、モリブデンオレンジ、パーマネントオレンジGTR、ピラゾロンオレンジ、パルカンオレンジ、ベンジジンオレンジG、インダスレンブリリアントオレンジRK、インダスレンブリリアントオレンジGK等が挙げられる。

赤色顔料としては、ベンガラ、カドミウムレッド、鉛丹、硫化水銀、ウオッチヤングレッド、パーマネントレッド4R、リソールレッド、ブリリアンカーミン3B、ブリリアン

50

カーミン6B、デュポンオイルレッド、ピラズロンレッド、ローダミンBレーキ、レーキレッドC、ローズベنگアル、エオキシレッド、アリザリンレーキ等が挙げられる。

【0079】

青色顔料としては、紺青、コバルトブルー、アルカリブルーレーキ、ピクトリアブルーレーキ、ファストスカイブルー、インダスレンブルーBC、アニリンブルー、ウルトラマリブルー、カルコオイルブルー、メチレンブルークロライド、フタロシアニンブルー、フタロシアニングリーン、マラカイトグリーンオクサレレートなどが挙げられる。

紫色顔料としては、マンガン紫、ファストバイオレットB、メチルバイオレットレーキ等が挙げられる。

【0080】

緑色顔料としては、酸化クロム、クロムグリーン、ピグメントグリーン、マラカイトグリーンレーキ、ファイナルイエローグリーンG等が挙げられる。

白色顔料としては、亜鉛華、酸化チタン、アンチモン白、硫化亜鉛等が挙げられる。

体質顔料としては、パライト粉、炭酸バリウム、クレー、シリカ、ホワイカーボン、タルク、アルミナホワイト等が挙げられる。

【0081】

また、染料としては、塩基性、酸性、分散、直接染料等の各種染料、例えば、ニグロシンなどが挙げられる。更に、これらを混合したもの、更には固溶体の状態でも使用できる。

【0082】

前記着色剤は、色相角、彩度、明度、耐候性、OHP透過性、トナー中での分散性の観点から選択される。該着色剤の添加量は、結着樹脂100質量部に対して1~20質量部の範囲で添加される。なお、黒色着色剤に磁性体を用いた場合は、他の着色剤とは異なり、30~100質量部添加される。

【0083】

また、トナーを磁性として用いる場合は、磁性粉を含有せしめても良い。このような磁性粉としては、磁場中で磁化される物質が用いられ鉄、コバルト、ニッケルの如き強磁性の粉末、もしくはフェライト、マグネタイト等化合物である。特に、水層中でトナー粒子を得る場合には、磁性体の水層移行性や溶解性、酸化性に注意を払う必要があり、好ましくは表面改質、例えば疎水化処理等を施しておくのが好ましい。

【0084】

本発明では、帯電性のより向上安定化のために帯電制御剤を使用することができる。帯電制御剤としては、4級アンモニウム塩化合物、ニグロシン系化合物、アルミ、鉄、クロムなどの錯体からなる染料やトリフェニルメタン系顔料など通常使用される種々の帯電制御剤を使用することができるが、後述する乳化重合における凝集や合一時の安定性に影響するイオン強度の制御と廃水汚染減少の点から水に溶解しにくい材料が好適である。

【0085】

また、本発明では、帯電性の安定や流動性向上のために、トナー粒子表面に無機微粒子を添加することができる。添加する無機微粒子の例としては、無機微粒子としては、例えば、シリカ、アルミナ、酸化チタン、チタン酸バリウム、チタン酸マグネシウム、チタン酸カルシウム、チタン酸ストロンチウム、酸化亜鉛、ケイ砂、クレー、雲母、ケイ灰石、ケイソウ土、塩化セリウム、ベンガラ、酸化クロム、酸化セリウム、三酸化アンチモン、酸化マグネシウム、酸化ジルコニウム、炭化ケイ素、窒化ケイ素等の微粒子が挙げられる。これらの中でも、シリカ微粒子が好ましく、疎水化処理されたシリカ微粒子が特に好ましい。

【0086】

前記無機微粒子の平均1次粒子径(数平均粒子径)としては、1~1000nmの範囲が好ましく、その添加量(外添)としては、トナー粒子100質量部に対して、0.01~20質量部の範囲が好ましい。

なお、後述する湿式法においてトナー粒子に処理する場合には、外添剤として使うもの

10

20

30

40

50

をイオン性界面活性剤や高分子酸、高分子塩基で分散することにより使用することができる。

【0087】

さらに、トナー粒子表面には、ビニル系樹脂、ポリエステル、シリコン、ポリスチレン、ポリメチルメタクリレート、ポリフッ化ビニリデンなどの樹脂微粒子を乾燥状態でせん断をかけて表面へ添加し、流動性助剤やクリーニング助剤として用いることもできる。

【0088】

本発明の静電荷像現像用トナーは、透過型電子顕微鏡（TEM）観察による断面観察において、トナー全体がコア/シェル構造を有していることが好ましい。具体的には、前記のように本発明におけるトナー粒子は結着樹脂として結晶性樹脂を含んでいるため、非晶性樹脂によりシェルを形成し内部の結晶性樹脂の露出やこれに伴うトナーの流動性、帯電性の低下を防止することが好ましい。

したがって、コア/シェル構造が観察されない場合、定着性は良好となるが、結晶性樹脂や離形剤、色剤の露出により帯電性、粉体特性を損なうことがある。

【0089】

上記において、コア/シェル構造を有しているとは、トナー断面の観察写真において、コア（内部母粒子）の周囲に、厚さが0.1～0.8 μm程度のシェル（外殻）が、コアを80%以上覆うように形成されていることをいう。

【0090】

なお、前記TEM観察は以下のようにして行った。

まず、トナーの包埋処理として、ビスフェノールA型液状エポキシ樹脂（旭化成ケミカル社）7gと、硬化剤であるZENAMID250（ヘンケルジャパン社）3gを静かに混合、調製した後、トナーを1g混合し放置し固化させ、切削用サンプルを作製した。次いで、これをダイヤモンドナイフ（型番：Type Cryo、DIATOME社製）を備え付けた切削装置LEICAウルトラマイクロトム（型番：ULTRACUT UCT、日立ハイテクノロジーズ社製）を用いて、-100℃下にて包埋した切削用サンプルを切削し、観察用サンプルを作製した。

【0091】

更に、該観察用サンプルを4酸化ルテニウム（添川理化学社製）雰囲気下であるデシケータ内に放置し、染色した。染色の程度判断は、同時に放置したテープの染色具合より目視にて判断した。この染色したサンプルを用いて、透過電子検出器を備えた高分解能電解放出型走査電子顕微鏡（S-4800、日立ハイテクノロジーズ社製）によりトナーの断面を観察した。なお、この際の観察倍率は、5000倍、10000倍とした。

【0092】

また、前記TEM観察においては、トナー内部に非晶性樹脂の海構造中に結晶性樹脂結晶及び離型剤結晶が島構造として共存し、該結晶性樹脂結晶の形状が塊状であり、かつ前記離型剤結晶の浸辺長が0.5～1.5 μmの範囲であることが好ましい。

【0093】

上記において、「非晶性樹脂の海構造中に結晶性樹脂結晶及び離型剤結晶が島構造として共存し」とは、非晶性樹脂の海構造中に、少なくとも結晶性樹脂に基づく結晶（結晶性樹脂結晶）の島構造と、離型剤に基づく結晶（離型剤結晶）の島構造とが別個に観察されることをいう。

【0094】

また、前記「塊状」とは、結晶性樹脂結晶における短辺長と長辺長とのアスペクト比（短辺/長辺）が0.6～1.0の範囲にあることをいう。また、後述する「棒状」とは、前記アスペクト比が0.05～0.3の範囲にあることをいう。さらに、「塊状である」とは、観察される結晶性樹脂結晶の10%以上が塊状であることをいう。

【0095】

結晶性樹脂結晶が塊状であると、定着加熱時に伴うトナーの軟化・溶融に際し、溶融した結晶性樹脂の溶出指向性が良好となり、定着画像表面への溶出性が向上するため好まし

10

20

30

40

50

い。

【0096】

また、上記結晶性樹脂結晶のサイズ（浸辺長）は、 $0.5 \sim 1.5 \mu\text{m}$ の範囲であることが好ましい。サイズが $0.5 \mu\text{m}$ 未満では、非晶性樹脂との相溶だけが発生し確かに低温度定着性は良好となるが、結着樹脂の見かけの $T_g$ が低下し、粉体特性、画像保管性が低下することがある。一方、 $1.5 \mu\text{m}$ を超えると、確かに完全な一定温度でのオイルレス剥離には有利であるが、電子写真の定着プロセスの如き大きな温度分布を持つシステムにおいては、融解性に一定のばらつきを持たせることが必要であり、これに対応することができないことがある。

【0097】

さらに、前述の剥離性維持に必要な離型剤結晶のトナー中におけるサイズ（伸辺長）も重要であり、 $0.5 \sim 1.5 \mu\text{m}$ の範囲であることが好ましい。 $0.5 \mu\text{m}$ 未満では、定着時の融解の際に均一なブリード性が得られにくいことがある。また、 $1.5 \mu\text{m}$ を超えると、定着時に未融解部分が生じ、定着画像の折り曲げ耐性を損ない、画像欠損が生じるばかりでなく、OHPを出力した際の透明性を損なうこともあり、好ましくない。

【0098】

また、トナー断面の透過型電子顕微鏡観察において、該トナーの内部に存在する離型剤結晶の形状が棒状及び塊状であることが好ましい。

すなわち、トナー中の離型剤結晶の形態が棒状あるいは塊状のいずれかのみであると、加熱定着の際の融解時間が均一となり、確かに完全な一定温度でのオイルレス定着の剥離には有利であるが、電子写真の定着プロセスの如き大きな温度分布を持つシステムにおいては、融解性に一定のばらつきを持たせることが必要である。従って、融解性に差の生じる棒状と塊状と結晶の共存がオイルレス定着の剥離安定化のために重要となる。

【0099】

なお、本発明における上記伸辺長とは、結晶性樹脂結晶や離型剤結晶の大きさを透過型電子顕微鏡（TEM）観察の写真で測定した時の最大の長さであり、かつトナー100個についてこの長さを測定した時の平均値をいう。

【0100】

ここで、一般に離型剤を構成する結晶性高分子は、通常その状態、すなわち分子鎖の運動状態から温度が上がると従って、ガラス域、遷移域、ゴム状態域、流動域と相変化する。これらの状態変化の中で、ガラス域は、ガラス転移温度（ $T_g$ ）以下の温度で、高分子の主鎖の運動が凍結されている状態だが、温度が上昇すると分子の運動が大きくなり、結晶融解が発生する。この温度を融点とする。しかし、融解した後においても、その分子量や分子構造によって粘度は変化するため、融点とともにこの特性も離型剤の特性を知るための重要な因子である。

【0101】

また、前記離型剤の粘度は、オイルレストナーの電子写真における定着工程における剥離性に多く影響を及ぼす。即ち、定着工程において加熱溶融される際に、トナー中に存在する離型剤が融解し、溶出することによって定着部材とトナー定着層の間に離型剤皮膜等を形成し、定着部材と用紙との剥離性を確保するものであるが、離型剤の溶融粘度は、前記溶出のしやすさに影響を及ぼすことから極めて重要である。また、更に該離形材が融解する際のバインダー樹脂の粘弾性とのバランスも需要である。即ち、結着樹脂の粘度（粘弾性）も温度の上昇により変化し、より温度の高いほど粘ちような性質を示すことから、離型剤粘度と結着樹脂粘度とのバランスをとることが重要である。

【0102】

さらに本発明においては、走査型電子顕微鏡（SEM）像から観察されるトナー表面において、 $200 \text{ nm}$ 以下の細孔が観察され、該細孔のトナー表面積に占める割合が20%未満であることが好ましい。細孔の大きさが $200 \text{ nm}$ を超えると、外添加剤を付与した場合の落ち込みが大きく、帯電性・流動性を損なうことがある。また、その割合が20%を超えると、外添加剤の付着むらが発生し、帯電性を損なうため好ましくない。

10

20

30

40

50

なお、前記SEM観察には、走査型電子顕微鏡（S-4800、日立ハイテクノロジー社製）を用いた。

【0103】

本発明のトナーの体積平均粒径は3～9μmの範囲であることが好ましく、3～8μmの範囲であることがより好ましい。トナー粒子の体積平均粒径が9μmを超えると、粗大粒子の比率が高くなり、定着工程を経て得られる画像の細線や微小ドットの再現性、および階調性が低下する。一方、トナー粒子の体積平均粒径が3μm未満となると、トナーの粉体流動性、現像性、あるいは転写性が悪化し、像担持体表面に残留するトナーのクリーニング性が低下する等、粉体特性低下に伴う他の工程における種々の不具合が生じる。

【0104】

また、本発明に用いるトナー粒子の粒子径分布指標としては、体積平均粒度分布指標GSD<sub>v</sub>が1.30以下であることが好ましく、数平均粒度分布指標GSD<sub>p</sub>との比GSD<sub>v</sub>/GSD<sub>p</sub>が0.95以上であることがより好ましい。体積分布指標GSD<sub>v</sub>が1.30を超えると解像性が低下し、体積平均粒度分布指標GSD<sub>v</sub>と数平均粒度分布指標GSD<sub>p</sub>との比が0.95未満の場合、帯電性の低下を発生させることがあると同時に飛び散り、カブリ等の画像欠陥の原因ともなり得る。

【0105】

なお、前記体積平均粒径、粒度分布指標の値は、次のようにして測定し算出した。まず、測定器としてコールターカウンターTALL（ベックマン・コールター社製）を用いて測定されたトナーの粒度分布を分割された粒度範囲（チャンネル）に対し、個々のトナー粒子の体積、数について小径側から累積分布を描き、累積16%となる粒径を、体積平均粒子径D<sub>16v</sub>、数平均粒子径D<sub>16p</sub>と定義し、累積50%となる粒径を、体積平均粒子径D<sub>50v</sub>（この値を体積平均粒径とする）、D<sub>50p</sub>と定義する。同様に、累積84%となる粒径を、体積平均粒子径D<sub>84v</sub>、D<sub>84p</sub>と定義する。これらを用いて、体積平均粒度分布指標GSD<sub>v</sub>は、 $(D_{84v}/D_{16v})^{1/2}$ として定義され、数平均粒度分布指標GSD<sub>p</sub>は、 $(D_{84p}/D_{16p})^{1/2}$ として定義される。

【0106】

さらに、本発明におけるトナーの形状係数SF1は110～140の範囲にあることが好ましい。

形状係数SF1を110～140の範囲とすることで、前記コア/シェル構造においてシェルの被覆率を高くすることが容易となる。

【0107】

ここで上記形状係数SF1は、下記式(5)により求められる。

$$SF1 = (ML^2/A) \times (\quad / 4) \times 100 \quad \dots \quad \text{式(5)}$$

上記式(5)中、MLはトナー粒子の絶対最大長、Aはトナー粒子の投影面積を各々示す。

【0108】

前記SF1は、主に顕微鏡画像または走査電子顕微鏡(SEM)画像を画像解析装置を用いて解析することによって数値化され、例えば、以下のようにして算出することができる。すなわち、スライドガラス表面に散布したトナーの光学顕微鏡像をビデオカメラを通じてルーゼックス画像解析装置に取り込み、100個以上のトナー粒子の最大長と投影面積を求め、上記式(5)によって計算し、その平均値を求めることにより得られる。

【0109】

本発明におけるトナー粒子は、混練粉砕法、懸濁重合法、溶解懸濁法、及び乳化凝集一法などいかなる製法でも作製可能であるが、特に、乳化重合凝集一法が粒度分布がシャープであり、更にトナー形状の制御性、トナー表面性（コア/シェル構造）の制御性などが容易であるため、前記の要求を満たす製造方法として好ましい。

【0110】

本発明の静電荷像現像用トナーを前記乳化重合凝集法により作製する方法については後述する。

10

20

30

40

50

一方、混練粉碎法で本発明におけるトナー粒子を得る場合は、まず、後記する乳化重合凝集法で挙げる樹脂（結着樹脂）、着色剤、離型剤等を、ナウターミキサー、ヘンシェルミキサー等の混合機で混合した後、エクストリューダーのような1軸または2軸の押し出し機にて混練する。これを圧延、冷却した後、I式ミル、KTM、ジェットミルなどで代表される機械式または気流式粉碎機で微粉碎を行い、その後エルボージェット等のコアンダ効果を使用した分級機や、ターボクラッシュファイアーやアキュカットのごとき気流分級機を使用し分級を行う。さらに、作製したトナー粒子表面に樹脂微粒子等を乾式で打ち込む等の処理を行ってもよい。

#### 【0111】

本発明の静電荷像現像用トナーの帯電量については、絶対値で20～40 $\mu\text{C}/\text{g}$ の範囲が好ましく、15～35 $\mu\text{C}/\text{g}$ の範囲がより好ましい。前記帯電量が20 $\mu\text{C}/\text{g}$ 未満であると背景汚れ（カブリ）が発生しやすくなり、40 $\mu\text{C}/\text{g}$ を超えると画像濃度が低下し易くなる。また、前記静電荷像現像用トナーの夏場（高温多湿）における帯電量と冬場（低温低湿）における帯電量の比率としては、0.5～1.5の範囲が好ましく、0.7～1.3の範囲がより好ましい。前記比率がこれらの範囲外にあると帯電性の環境依存性が強く、帯電の安定性に欠け実用上好ましくない。

10

#### 【0112】

以上説明した各トナーの特性を満たすことで、低温定着が可能で、低速から高速プロセスにおいても、オイルレス定着において定着シートへの定着像付着性のばらつきが少なく、かつブロッキング性にも優れた静電荷像現像用トナーを得ることができる。

20

#### 【0113】

<静電荷像現像用トナーの製造方法>

本発明の静電荷像現像用トナーの製造方法は、少なくとも、体積平均粒径が1 $\mu\text{m}$ 以下の結晶性樹脂を含む樹脂を分散した樹脂微粒子分散液、着色剤を分散した着色剤分散液、及び離型剤を分散した離型剤分散液を混合し、これをアルミニウムイオンの存在下で凝集粒子として形成させる凝集工程と、該凝集粒子の成長を停止させた後、これを加熱せしめ融合・合一にする融合工程とを含むことを特徴とする。

このような乳化凝集合一法が、本発明のトナーのような機能分離した設計を行うことができる点で好ましい。

#### 【0114】

30

具体的には、一般に乳化重合などにより製造された樹脂微粒子をイオン性界面活性剤によって分散した樹脂微粒子分散液を用い、これと反対極性イオン性界面活性剤で分散された着色剤分散液などを混合し、ヘテロ凝集を生じせしめる。次いで、これを凝集させることによりトナー径の凝集粒子を形成し、その後、通常凝集粒子に含まれる非晶性樹脂のガラス転移点以上に加熱することにより凝集体を融合・合一し、洗浄、乾燥する方法である。

#### 【0115】

本発明においては、結着樹脂として結晶性樹脂及び非晶性樹脂を含むため、樹脂微粒子として結晶性樹脂微粒子と非晶性樹脂微粒子とを用意する。

結晶性樹脂微粒子分散液は、公知の転相乳化、あるいは融点以上に加熱し、機械的せん断力によって乳化させることにより得られる。この際、イオン性界面活性剤等が添加されてもよい。また、非晶性樹脂微粒子は、前記結晶性樹脂微粒子の製造と同様の方法であるのが好ましいが、スチレン-アクリル系樹脂などの乳化重合可能な場合は、乳化重合などによって作製した樹脂微粒子を、イオン性界面活性剤等を用いて溶媒中に分散させることにより調製する。

40

#### 【0116】

また、着色剤分散液は、樹脂微粒子分散液の作製に用いたイオン性界面活性剤と反対極性イオン性界面活性剤を用いて、青色、赤色、黄色等の所望の色の着色剤粒子を溶媒中に分散させることにより調製する。さらに、離型剤分散液は、離型剤を、水中にイオン性界面活性剤や高分子酸や高分子塩基などの高分子電解質とともに分散し、融点以上に加熱す

50

るとともに強い剪断をかけられるホモジナイザーや圧力吐出型分散機により微粒子化することにより調製する。

【0117】

本発明における樹脂微粒子分散液の樹脂微粒子粒径は、体積平均粒径で1 μm以下であり、好ましくは100～300 nmの範囲である。体積平均粒径が1 μmを越えると、凝集融合して得るトナー粒子の粒度分布が広がったり、遊離粒子が発生してトナーの性能や信頼性の低下を招いたりする。なお、100 nm未満ではトナーを凝集成長させるのに時間を要し工業的には適さない場合があり、300 nmを超えると、離型剤及び着色剤の分散が不均一となると共にトナー表面性の制御が困難になる場合がある。

なお、樹脂微粒子分散液等の粒子径は、例えばレーザー回析式粒度分布測定装置(LA-700堀場製作所製)で測定することができる。

【0118】

前記凝集工程においては、互いに混合された樹脂微粒子分散液、着色剤分散液、及び必要に応じて離型剤分散液中の各粒子が凝集して凝集粒子を形成する。このプロセスは各分散液を一括で混合し、凝集することによりなされるものであってもよいが、以下のような付着工程を含むものであってもよい。

【0119】

すなわち、凝集工程において、初期の各極性のイオン性分散剤の量のバランスを予めずらしておき、例えばポリ塩化アルミニウム等の無機金属塩の重合体を用いてこれをイオンの中和し、ガラス転移点以下で第1段階の母体凝集を形成、安定化の後、第2段階としてバランスのずれを補填するような極性、量の分散剤で処理された樹脂微粒子分散液を添加し、さらに必要に応じて母体または追加粒子に含まれる樹脂の樹脂微粒子のガラス転移温度よりも、わずかに低い温度で加熱したのち、より高い温度で安定化させ付着粒子を形成する(付着工程)。次いで、前記ガラス転移温度以上に加熱することにより凝集形成の第2段階で加えた樹脂微粒子を母体凝集粒子の表面に付着させたまま合一させる。更にこの凝集の段階的操作は複数回、くり返し実施したものでもよい。

【0120】

本発明においては、前述のようにトナーの構造としてコア/シェル構造であることが好ましく、このような構造のトナー粒子は、上記付着工程を有する乳化凝集合一法により好ましく作製することができる。

したがって、以下の工程を、付着工程を含んで作製されるコア/シェル構造のトナーの製造法を中心に説明する。

【0121】

前記凝集工程において、各分散液の混合の際にアルミニウムイオンの存在下で凝集粒子を形成させる必要があるが、この目的のため添加される少なくとも1種の金属塩の重合体としては、前記金属塩の重合体が4価のアルミニウム塩の重合体、または4価のアルミニウム塩重合体と3価のアルミニウム塩重合体との混合物であることが好適であり、これら重合体として具体的には、硫酸アルミニウム等の無機金属塩、もしくはポリ塩化アルミニウム等の無機金属塩の重合体が挙げられる。また、これらの金属塩の重合体は、その濃度が0.11～0.25質量%の範囲となるように添加することが好ましい。

【0122】

凝集工程は、少なくとも体積平均粒子径が1 μm以下の結晶性樹脂微粒子と非晶性樹脂微粒子を分散した樹脂微粒子分散液と、着色剤粒子を分散した着色剤分散液と、離型剤粒子を分散した離型剤分散液とを混合し、前記結晶性樹脂微粒子及び非晶性樹脂微粒子と、着色剤粒子と、離型剤粒子とを含むコア凝集粒子を形成する第1凝集工程と、コア凝集粒子の表面に第2樹脂微粒子を含むシェル層を形成しコア/シェル構造を有する凝集粒子を得る第2凝集工程とを含むことが好適である。

【0123】

前記第1凝集工程においては、まず、結晶性樹脂微粒子分散液及び非晶性樹脂微粒子と、着色剤微粒子分散液と、離型剤粒子分散液とを準備する。ただし、本発明においては、

10

20

30

40

50

前記シェル層の形成するための第2樹脂微粒子として非晶性樹脂の微粒子を用いるのであれば、第1凝集工程において結晶性樹脂微粒子のみを用いてもよい。

【0124】

次に、前記結晶性及び非晶性樹脂微粒子分散液と着色剤分散液と離型剤分散液とを混合し、樹脂微粒子と着色剤粒子と離型剤粒子とをヘテロ凝集させ所望のトナー径にほぼ近い径を持つ、凝集粒子（コア凝集粒子）を形成する。

さらに、前記コア凝集粒子の表面に、非晶性樹脂微粒子を含む樹脂微粒子分散液を用いて、該非晶性樹脂微粒子を付着させ、所望の厚みの被覆層（シェル層）を形成することにより、コア凝集粒子表面にシェル層が形成されたコア/シェル構造を有する凝集粒子（コア/シェル凝集粒子）を得る。

10

【0125】

本発明において、前記樹脂、着色剤、及び離型剤の分散、凝集、またはその安定化などに用いる界面活性剤の例としては、硫酸エステル塩系、スルホン酸塩系、リン酸エステル系、せっけん系等のアニオン界面活性剤、アミン塩型、4級アンモニウム塩型等のカチオン系界面活性剤、またポリエチレングリコール系、アルキルフェノールエチレンオキサイド付加物系等を挙げることができ、多価アルコール系等の非イオン性界面活性剤を併用することも効果的である。分散のため手段としては、回転せん断型ホモジナイザーやメディアを有するボールミル、サンドミル、ダイノミルなどの一般的なものを挙げることができる。

【0126】

次に、前記凝集粒子の存在雰囲気を好ましくはpH6～10に調整して粒子の成長を停止させた後、融合・合一工程において、前記凝集工程を経て得られたコア/シェル凝集粒子を、溶液中にて、このコア/シェル凝集粒子中に含まれる結晶性樹脂の融点、及び非晶性樹脂微粒子（シェル層構成樹脂を含む）のガラス転移温度（樹脂の種類が2種類以上の場合には最も高いガラス点移温度を有する樹脂のガラス転移温度）のうち最も高い温度以上に加熱し、融合・合一することによりトナーを得る。

20

【0127】

上記凝集、融合工程終了後、任意の洗浄工程、固液分離工程、乾燥工程を経て所望のトナーを得るが、洗浄工程は、帯電性の点から十分にイオン交換水による置換洗浄を施すことが好ましい。また、固液分離工程は、特に制限はないが、生産性の点から吸引濾過、加圧濾過等が好ましく用いられる。更に乾燥工程も特に方法に制限はないが、生産性の点から凍結乾燥、フラッシュジェット乾燥、流動乾燥、振動型流動乾燥等が好ましく用いられる。

30

【0128】

本発明の静電荷像現像用トナーは、以上述べたようにしてトナー粒子（母粒子）を作製し、このトナー粒子に前記無機微粒子等を添加し、ヘンシェルミキサー等で混合して製造することができる。

なお、本発明の静電荷像現像用トナーの製造方法として、コア/シェル構造を有するトナーの製造方法を中心に説明したが、本発明はこれに限られず、シェル層がないトナー粒子であっても、前記各特性を満たす限り問題はない。

40

【実施例】

【0129】

以下、実施例をにより詳細に本発明を説明するが、何ら本発明を限定するものではない。なお、以下の説明において、特に断りのない限り、「部」「%」はすべて「質量部」「質量%」を意味する。

【0130】

<トナーの作製>

本実施例におけるトナーは、以下の如き方法にて得られる。

すなわち、少なくとも体積平均粒径が1μm以下の非晶性樹脂微粒子及び/または結晶性樹脂微粒子を分散した樹脂微粒子分散液を特定の比率で混合し、次いでこれに着色剤分

50

散液、離型剤分散液を分散した分散液を混合し、これをポリ塩化アルミニウムを含む1種以上の金属塩を用いて45～65の温度範囲で凝集成長させる。次に、これに前記凝集工程に用いた樹脂と同一もしくは異なる非晶性樹脂微粒子を追添加し、シェル層を形成する(付着工程)。

#### 【0131】

その後、凝集粒子存在雰囲気のパHを6.0～10.0の範囲に保持して粒子の成長を停止させ、これを前記樹脂のガラス転移点または融点以上の温度に加熱せしめトナー表面が融着するまで融合・合一したのち、40以下まで冷却することによりトナーを得た。なお、前記凝集工程、付着工程の段階的操作は複数回、くり返し実施したものでよい。次いで適宜、洗浄、乾燥する方法により所望のトナーを得るものである。

10

#### 【0132】

以下に、それぞれの分散液の調製方法、トナーの製造例を記載する。

(各樹脂材料の合成)

- 結晶性ポリエステル樹脂 -

加熱乾燥した3口フラスコに、1,10-デカンジオール160.0部と、5-スルホイソフタル酸ナトリウムジメチル40.0部と、ジメチルスルホキシド8部と、触媒としてジブチル錫オキシド0.02部と、を入れた後、減圧操作により容器内の空気を窒素ガスにより不活性雰囲気下とし、機械攪拌にて180で3時間攪拌を行った。その後、減圧下にてジメチルスルホキシドを留去し、窒素気流下、ドデカンジオイック酸ジメチル23.0部を加え、180で1時間攪拌を行った。

20

次いで、減圧下にて220まで徐々に昇温を行い30分間攪拌し、粘稠な状態となったところで空冷し、反応を停止させ、結晶性ポリエステル樹脂360部を合成した。

#### 【0133】

ゲルパーミエーションクロマトグラフィーによる分子量測定(ポリスチレン換算)で、得られた結晶性ポリエステル樹脂の重量平均分子量(Mw)は24200であり、数平均分子量(Mn)は8900であった。また、結晶性ポリエステル樹脂の融点(Tm)を、前述の測定方法により、示差走査熱量計(DSC)を用いて測定したところ、明確なピークを有し、ピークトップの温度は73であった。

#### 【0134】

- 非晶性ポリエステル樹脂(1) -

・ナフタレンジカルボン酸ジメチル	122部
・テレフタル酸ジメチル	97部
・ビスフェノールA-エチレンオキシド付加物	221部
・エチレングリコール	70部
・テトラブトキシチタネート	0.07部

30

加熱乾燥した3口フラスコに上記各成分を仕込み、170～220で180分間加熱してエステル交換反応を行った。次いで、220において系の圧力を133.3～1333Pa(1～10mmHg)として60分間反応を続けた結果、非晶性ポリエステル樹脂(1)を得た。該非晶性ポリエステル樹脂のガラス転移点は79であった。

#### 【0135】

- 非晶性ポリエステル樹脂(2) -

・テレフタル酸ジメチル	97部
・イソフタル酸ジメチル	97部
・ビスフェノールA-エチレンオキシド付加物	158部
・エチレングリコール	100部
・テトラブトキシチタネート	0.07部

40

加熱乾燥した3口フラスコに上記各成分を仕込み、170～220で180分間加熱してエステル交換反応を行った。次いで、220において系の圧力を133.3～1333Paとして60分間反応を続けた結果、非晶性ポリエステル樹脂(2)を得た。該非晶性ポリエステル樹脂(2)のガラス転移点は54であった。

50

## 【 0 1 3 6 】

- 非晶性ポリエステル樹脂 ( 3 ) -

・テレフタル酸ジメチル	5 8 部
・イソフタル酸ジメチル	7 8 部
・コハク酸無水物	3 0 部
・ビスフェノール A - エチレンオキサイド付加物	1 5 8 部
・エチレングリコール	1 0 0 部
・テトラブトキシチタネート	0 . 0 7 部

加熱乾燥した 3 口フラスコに上記各成分を仕込み、1 7 0 ~ 2 2 0 で 1 8 0 分間加熱してエステル交換反応を行った。次いで、2 2 0 において系の圧力を 1 3 3 . 3 ~ 1 3 3 3 P a として 6 0 分間反応を続けた結果、非晶性ポリエステル樹脂 ( 3 ) を得た。該非晶性ポリエステル樹脂 ( 3 ) のガラス転移点は 4 8 であった。 10

## 【 0 1 3 7 】

- 非晶性ポリエステル樹脂 ( 4 ) -

・ナフタレンジカルボン酸ジメチル	1 4 6 部
・テレフタル酸ジメチル	7 8 部
・ビスフェノール A - エチレンオキサイド付加物	2 2 1 部
・エチレングリコール	7 0 部
・テトラブトキシチタネート	0 . 0 7 部

加熱乾燥した 3 口フラスコに上記各成分を仕込み、1 7 0 ~ 2 2 0 で 1 8 0 分間加熱してエステル交換反応を行った。次いで、2 2 0 において系の圧力を 1 3 3 . 3 ~ 1 3 3 3 P a として 6 0 分間反応を続けた結果、非晶性ポリエステル樹脂 ( 4 ) を得た。該非晶性ポリエステル樹脂 ( 4 ) のガラス転移点は 8 2 であった。 20

## 【 0 1 3 8 】

( 樹脂微粒子分散液の調製 )

- 樹脂微粒子分散液 ( 1 ) -

・結晶性ポリエステル樹脂	1 1 5 部
・イオン性界面活性剤 ( ネオゲン R K 、 第一工業製薬 )	5 部
・イオン交換水	1 8 0 部

以上を混合し 1 0 0 に加熱して、ホモジナイザー ( I K A 社製、ウルトララックス T 5 0 ) にて十分に分散後、圧力吐出型ゴーリンホモジナイザーで分散処理を 1 時間行い、体積平均粒径が 2 3 0 n m 、固形分量が 4 0 % の樹脂微粒子分散液 ( 1 ) を得た。 30

## 【 0 1 3 9 】

- 樹脂微粒子分散液 ( 2 ) -

・非晶性ポリエステル樹脂 ( 1 )	1 1 5 部
・イオン性界面活性剤 ( ダウファックス 2 K 1 、 ダウケミカル社製 )	5 部
・イオン交換水	1 8 0 部

以上を混合し 1 8 0 に加熱して、ホモジナイザー ( I K A 社製、ウルトララックス T 5 0 ) にて十分に分散後、圧力吐出型ゴーリンホモジナイザーで分散処理を 1 時間行い、体積平均粒径が 2 0 0 n m 、固形分量が 4 0 % の樹脂微粒子分散液 ( 2 ) を得た。 40

## 【 0 1 4 0 】

- 樹脂微粒子分散液 ( 3 ) -

・非晶性ポリエステル樹脂 ( 2 )	1 1 5 部
・イオン性界面活性剤 ( ダウファックス 2 K 1 、 ダウケミカル社製 )	5 部
・イオン交換水	1 8 0 部

以上を混合し 1 8 0 に加熱して、ホモジナイザー ( I K A 社製、ウルトララックス T 5 0 ) にて十分に分散後、圧力吐出型ゴーリンホモジナイザーで分散処理を 1 時間行い、体積平均粒径が 2 2 0 n m 、固形分量が 4 0 % の樹脂微粒子分散液 ( 3 ) を得た。

## 【 0 1 4 1 】

- 樹脂微粒子分散液 ( 4 ) -

・非晶性ポリエステル樹脂(3) 115部  
 ・イオン性界面活性剤(ダウファックス2K1、ダウケミカル社製) 5部  
 ・イオン交換水 180部  
 以上を混合し180 に加熱して、ホモジナイザー(IKA社製、ウルトララックスT50)にて十分に分散後、圧力吐出型ゴーリンホモジナイザーで分散処理を1時間行い、体積平均粒径が250nm、固形分量が40%の樹脂微粒子分散液(4)を得た。

## 【0142】

- 樹脂微粒子分散液(5) -

・非晶性ポリエステル樹脂(4) 115部  
 ・イオン性界面活性剤(ネオゲンRK、第一工業製薬) 5部  
 ・イオン交換水 180部

10

以上を混合し180 に加熱して、ホモジナイザー(IKA社製、ウルトララックスT50)にて十分に分散後、圧力吐出型ゴーリンホモジナイザーで分散処理を1時間行い、体積平均粒径が200nm、固形分量が40%の樹脂微粒子分散液(5)を得た。

## 【0143】

- 樹脂微粒子分散液(6) -

・結晶性ポリエステル樹脂 23部  
 ・非晶性ポリエステル樹脂(1) 92部  
 ・イオン性界面活性剤(ネオゲンRK、第一工業製薬) 5部  
 ・イオン交換水 180部

20

以上を混合し180 に加熱して、ホモジナイザー(IKA社製、ウルトララックスT50)にて十分に分散後、圧力吐出型ゴーリンホモジナイザーで分散処理を1時間行い、体積平均粒径が190nm、固形分量が40%の樹脂微粒子分散液(6)を得た。

## 【0144】

(着色剤分散液の調製)

・シアン顔料(銅フタロシアニンB15:3、大日精化製) 45部  
 ・イオン性界面活性剤(ネオゲンRK、第一工業製薬) 5部  
 ・イオン交換水 200部

以上を混合溶解し、ホモジナイザー(IKA社製、ウルトララックスT50)により10分間分散し、体積平均粒径が138nmの着色剤分散液を得た。

30

## 【0145】

(離型剤分散液の調製)

・パラフィンワックスHN9(融点:68、日本精蠟社製) 45部  
 ・カチオン性界面活性剤(ネオゲンRK、第一工業製薬) 5部  
 ・イオン交換水 200部

以上を混合し60 に加熱して、ホモジナイザー(IKA社製、ウルトララックスT50)にて十分に分散後、圧力吐出型ゴーリンホモジナイザーで分散処理し、体積平均粒径が190nm、固形分量が25%の離型剤分散液を得た。

## 【0146】

(トナー粒子の作製)

40

以上のように調製した材料を用い、乳化凝集合法により、トナー粒子を作製した。

- トナー粒子1 -

・樹脂微粒子分散液(1) 20部  
 ・樹脂微粒子分散液(2) 60部  
 ・着色剤分散液 60部  
 ・離型剤分散液 60部  
 ・ポリ塩化アルミニウム 0.41部

## 【0147】

以上の各成分を丸型ステンレス製フラスコ中に入れ、ウルトララックスT50で十分に混合・分散した。次いで、これにポリ塩化アルミニウム0.40部を加え、ウルトララ

50

ラックスT50で分散操作を継続した。加熱用オイルバスでフラスコを攪拌しながら47まで加熱し、この温度で60分間保持した後、ここに樹脂微粒子分散液(2)を緩やかに31部を追加した。その後、0.5mol/Lの水酸化ナトリウム水溶液で系内のpHを10.0にした後、ステンレス製フラスコを密閉し、磁力シールを用いて攪拌を継続しながら96まで加熱し、5時間保持した。

【0148】

反応終了後、冷却し、濾過、イオン交換水で十分に洗浄した後、ヌッチェ式吸引濾過により固液分離を施した。これを更に40のイオン交換水3Lに再分散し、300rpmで15分間攪拌・洗浄した。これを更に5回繰り返し、濾液のpHが7.01、電気伝導度が9.8 $\mu$ S/cm、表面張力が71.1Nmになったところで、ヌッチェ式吸引濾過によりNo.5Aろ紙を用いて固液分離を行った。次いで真空乾燥を12時間継続しトナー粒子1を得た。

10

【0149】

トナー粒子1の粒度分布をコールターカウンターTALL(ベックマン-コールター社製)にて測定したところ、体積平均粒径は6.3 $\mu$ m、体積粒度分布指標GSDvは1.25であった。また、ルーゼックス画像解析装置による形状観察より求めた粒子の形状係数SF1は132.8でポテト形状であることが観察された。

【0150】

また、透過型電子顕微鏡(TEM)による観察において、トナー粒子全体としてコア/シェル構造が観察され、コア内部には非晶性樹脂の海構造中に結晶性樹脂結晶及び離型剤結晶が共存していることが確認された。また、前記結晶性樹脂結晶の形状は塊状であり、離型剤結晶の伸辺長は0.6 $\mu$ mであった。

20

【0151】

- トナー粒子2 -

樹脂微粒子分散液(1)、樹脂微粒子分散液(2)の初期の添加量をそれぞれ9部、71部とした以外は実施例1と同様にしてトナー粒子2を作製した。

トナー粒子2の粒度分布をコールターカウンターTALLにて測定したところ、体積平均粒径は6.1 $\mu$ m、体積粒度分布指標GSDvは1.21であった。また、ルーゼックス画像解析装置による形状観察より求めた粒子の形状係数SF1は128.1でポテト形状であることが観察された。

30

【0152】

また、透過型電子顕微鏡(TEM)による観察において、トナー粒子全体としてコア/シェル構造が観察され、コア内部には非晶性樹脂の海構造中に結晶性樹脂結晶及び離型剤結晶が共存していることが確認された。また、前記結晶性樹脂結晶の形状は塊状であり、離型剤結晶の伸辺長は1.3 $\mu$ mであった。

【0153】

- トナー粒子3 -

樹脂微粒子分散液(1)、樹脂微粒子分散液(2)の初期の添加量をそれぞれ、38部、42部とした以外は実施例1と同様にしてトナー粒子3を作製した。

トナー粒子3の粒度分布をコールターカウンターTALLにて測定したところ、体積平均粒径は6.1 $\mu$ m、体積粒度分布指標GSDvは1.21であった。また、ルーゼックス画像解析装置による形状観察より求めた粒子の形状係数SF1は128.1でポテト形状であることが観察された。

40

【0154】

また、透過型電子顕微鏡(TEM)による観察において、トナー粒子全体としてコア/シェル構造が観察され、コア内部には非晶性樹脂の海構造中に結晶性樹脂結晶及び離型剤結晶が共存していることが確認された。また、前記結晶性樹脂結晶の形状は塊状であり、離型剤結晶の伸辺長は0.8 $\mu$ mであった。

【0155】

- トナー粒子4 -

50

樹脂微粒子分散液(1)、樹脂微粒子分散液(2)の代わりに樹脂微粒子分散液(6)40部を用い、途中で樹脂微粒子分散液(2)を31部追加した以外は実施例1と同様にしてトナー4を作製した。

トナー粒子4の粒度分布をコールターカウンターTALLにて測定したところ、体積平均粒径は5.8 $\mu$ m、体積粒度分布指標GSDvは1.24であった。また、ルーゼックス画像解析装置による形状観察より求めた粒子の形状係数SF1は128.1でポテト形状であることが観察された。

【0156】

また、透過型電子顕微鏡(TEM)による観察において、トナー粒子全体としてコア/シェル構造が観察され、トナー粒子内部には非晶性樹脂の海構造中に結晶性樹脂結晶及び離型剤結晶が共存していることが確認された。また、前記結晶性樹脂結晶の形状は塊状であり、離型剤結晶の伸辺長は0.9 $\mu$ mであった。

10

【0157】

- トナー粒子5 -

樹脂微粒子分散液(2)の代わりに樹脂微粒子分散液(3)を用いた以外は実施例1と同様にしてトナー粒子5を作製した。

トナー粒子5の粒度分布をコールターカウンターTALLにて測定したところ、体積平均粒径は5.9 $\mu$ m、体積粒度分布指標GSDvは1.25であった。また、ルーゼックス画像解析装置による形状観察より求めた粒子の形状係数SF1は132.5でポテト形状であることが観察された。

20

【0158】

また、透過型電子顕微鏡(TEM)による観察において、トナー粒子全体としてコア/シェル構造が観察され、コア内部には非晶性樹脂の海構造中に結晶性樹脂結晶及び離型剤結晶が共存していることが確認された。また、前記結晶性樹脂結晶の形状は塊状であり、離型剤結晶の伸辺長は0.3 $\mu$ mであった。

【0159】

- トナー粒子6 -

樹脂微粒子分散液(1)の代わりに樹脂微粒子分散液(4)を用いた以外は実施例1と同様にしてトナー粒子6を作製した。

トナー粒子6の粒度分布をコールターカウンターTALLにて測定したところ、体積平均粒径は5.8 $\mu$ m、体積粒度分布指標GSDvは1.25であった。また、ルーゼックス画像解析装置による形状観察より求めた粒子の形状係数SF1は132.5でポテト形状であることが観察された。

30

【0160】

また、透過型電子顕微鏡(TEM)による観察において、トナー粒子全体としてコア/シェル構造が観察され、コア内部には非晶性樹脂の海構造中に結晶性樹脂結晶及び離型剤結晶が共存していることが確認された。また、前記結晶性樹脂結晶の形状は塊状であり、離型剤結晶の伸辺長は1.6 $\mu$ mであった。

【0161】

- トナー粒子7 -

樹脂微粒子分散液(1)、樹脂微粒子分散液(2)の代わりに樹脂微粒子分散液(1)60部を用い、途中で樹脂微粒子分散液(2)を31部追加した以外は実施例1と同様にしてトナー粒子7を作製した。

トナー粒子7の粒度分布をコールターカウンターTALLにて測定したところ、体積平均粒径は7.5 $\mu$ m、体積粒度分布指標GSDvは1.23であった。また、ルーゼックス画像解析装置による形状観察より求めた粒子の形状係数SF1は126.0でポテト形状であることが観察された。

40

【0162】

また、透過型電子顕微鏡(TEM)による観察において、トナー粒子全体としてコア/シェル構造が観察され、コア内部には結晶性樹脂の海構造中に棒状及び塊状の離型剤結晶

50

が混在していることが確認された。また、離型剤結晶の伸辺長は1.9 μmであった。

【0163】

- トナー粒子8 -

樹脂微粒子分散液(1)、樹脂微粒子分散液(2)の代わりに樹脂微粒子分散液(1)60部のみを用い、途中で樹脂微粒子を追加添加しなかった以外は、実施例1と同様にトナー粒子8を作製した。

トナー粒子8の粒度分布をコールターカウンターTALLにて測定したところ、体積平均粒径は9.3 μm、体積粒度分布指標GSDvは1.34であった。また、ルーゼックス画像解析装置による形状観察より求めた粒子の形状係数SF1は120で球形状であることが観察された。

10

【0164】

また、透過型電子顕微鏡(TEM)による観察において、トナー粒子全体としてコア/シェル構造は観察されなかった。また、トナー内部には結晶性樹脂の海構造中に棒状及び塊状の離型剤結晶が混在していることが確認された。また、離型剤結晶の伸辺長は1.9 μmであった。

【0165】

- トナー粒子9 -

樹脂微粒子分散液(1)、樹脂微粒子分散液(2)の代わりに樹脂微粒子分散液(5)60部のみを用い、途中で樹脂微粒子を追加添加しなかった以外は、実施例1と同様にトナー粒子9を作製した。

20

トナー粒子9の粒度分布をコールターカウンターTALLにて測定したところ、体積平均粒径は6.0 μm、体積粒度分布指標GSDvは1.22であった。また、ルーゼックス画像解析装置による形状観察より求めた粒子の形状係数SF1は145.0で不定形状であることが観察された。

【0166】

また、透過型電子顕微鏡(TEM)による観察において、トナー粒子全体としてコア/シェル構造は観察されなかった。また、トナー内部には非晶性樹脂の海構造中に棒状及び塊状の離型剤結晶が混在していることが確認された。また、離型剤結晶の伸辺長は0.4 μmであった。

【0167】

< トナー、現像剤の調製 >

上記作製したトナー粒子1~9:50部に対し、各々疎水性シリカ(TS720:キャボット社製)を1.0部添加し、サンプルミルにて10000rpmで30秒間ブレンドしてトナー1~9とした。また、これらをポリメタアクリレート(綜研化学社製)を1%コートした体積平均粒径が50 μmのフェライトキャリアに対し、トナー濃度が5%になるように各々秤量し、ボールミルで5分間攪拌、混合して、現像剤1~9を調製した。

30

【0168】

< 実施例1 >

画像形成装置としてカラー複写機DocuCentreColor500(富士ゼロックス社製、オイルレス定着仕様)改造機を用い、これに前記現像剤1(トナー粒子1を含む)を装填し、トナー載り量を15.0 g/m<sup>2</sup>に調整して画像出した後、高速・低圧・低電力タイプのベルトニップ方式の定着器を用い、ニップ幅を6.5 mm、定着温度を140、定着速度を各々50、100、200、300、400 mm/secとして定着試験を行った。なお、用紙は富士ゼロックス社製J紙を用いた。

40

【0169】

この定着器からの剥離性は全ての定着速度において良好で、全くオフセットも発生しなかった。また、定着画像を2つに折り曲げ再度引き伸ばした際の画像欠損も観察されなかった。

【0170】

また、この現像剤を用いてプロセス速度を200 mm/sとし、用紙を富士ゼロックス

50

社製ST紙として、片面にトナー載り量 $15\text{ g/m}^2$ のべた画像を、そしてもう片方の面にトナー載り量 $3.5\text{ g/m}^2$ の50%ハーフトーン画像をプリントした。この画像を、25%、50%RHの環境下でべた画像を上面として水平板の上に置き、スケールでその測定を行ったところ、僅かながらそりが認められたが問題になるものではなかった。

【0171】

さらに、使用したトナーを60度のオープンに入れ、24時間放置後、常温まで自然冷却し、トナーの凝集性を測定した。その結果、何ら凝集塊は観察されず、良好な粉体流動性を持つことが確認された。

【0172】

なお、この現像剤に含まれるトナーの動的粘弾性測定の周波数依存性から求めた、緩和スペクトルにおける緩和弾性率Hの極小値は $10\text{ Pa/cm}^2$ で、緩和時間は8200secであった。また、60度における貯蔵弾性率の周波数分散曲線の勾配Kは $0.52\text{ Pa/cm}^2 \cdot$ であった。

【0173】

<実施例2>

現像剤1の代わりに現像剤2(トナー粒子2を含む)を用いた以外は実施例1と同様にして定着試験を行った。

この時、全てのプロセススピードでコールドオフセットの発生は認められなかったが、 $400\text{ mm/s}$ のプロセススピード条件で定着器からの剥離性が僅かに悪化していることが確認され、問題にならない程度ではあるが、プロセススピードに対してコールドオフセットの懸念があった。

また、この現像剤について、実施例1と同様にして画像のそりの測定を行ったところ、そりは認められなかった。さらに、使用したトナーについて、実施例1と同様の方法によりトナーの凝集性を測定した結果、何ら凝集塊は観察されず、良好な粉体流動性を持つことが確認された。

【0174】

なお、この現像剤に含まれるトナーの動的粘弾性測定の周波数依存性から求めた、緩和スペクトルにおける緩和弾性率Hの極小値は $890\text{ Pa/cm}^2$ であり、緩和時間は1000secであった。また、60度における貯蔵弾性率の周波数分散曲線の勾配Kは $0.86\text{ Pa/cm}^2 \cdot$ であった。

【0175】

<実施例3>

現像剤1の代わりに現像剤3(トナー粒子3を含む)を用いた以外は実施例1と同様にして定着試験を行った。

この時の定着器からの剥離性は全ての定着速度において良好で、何ら抵抗無くはく離していることが確認され、全くオフセットも発生しなかった。また、この現像剤について、実施例1と同様にして画像のそりの測定を行ったところ、そりは認められなかった。さらに、使用したトナーについて、実施例1と同様の方法によりトナーの凝集性を測定した結果、何ら凝集塊は観察されず、良好な粉体流動性を持つことが確認された。

【0176】

なお、この現像剤に含まれるトナーの動的粘弾性測定の周波数依存性から求めた、緩和スペクトルにおける緩和弾性率Hの極小値は $370\text{ Pa/cm}^2$ であり、緩和時間は2secであった。また、60度における貯蔵弾性率の周波数分散曲線の勾配Kは $0.13\text{ Pa/cm}^2 \cdot$ であった。

【0177】

<実施例4>

現像剤1の代わりに現像剤4(トナー粒子4を含む)を用いた以外は実施例1と同様にして定着試験を行った。

この時の定着器からの剥離性は全ての定着速度において良好で、何ら抵抗無くはく離していることが確認され、全くオフセットも発生しなかった。また、この現像剤について、

10

20

30

40

50

実施例 1 と同様にして画像のそりの測定を行ったところ、そりは認められなかった。さらに、使用したトナーについて、実施例 1 と同様の方法によりトナーの凝集性を測定した結果、何ら凝集塊は観察されず、良好な粉体流動性を持つことが確認された。

【 0 1 7 8 】

なお、この現像剤に含まれるトナーの動的粘弾性測定の周波数依存性から求めた、緩和スペクトルにおける緩和弾性率  $H$  の極小値は  $760 \text{ Pa} / \text{cm}^2$  であり、緩和時間は  $6700 \text{ sec}$  であった。また、 $60$  における貯蔵弾性率の周波数分散曲線の勾配  $K$  は  $0.70 \text{ Pa} / \text{cm}^2 \cdot$  であった。

【 0 1 7 9 】

< 実施例 5 >

現像剤 1 の代わりに現像剤 7 (トナー粒子 7 を含む) を用いた以外は実施例 1 と同様にして定着試験を行った。

この時の定着器からの剥離性は全ての定着速度において良好で、何ら抵抗無くはく離していることが確認され、全くオフセットも発生しなかった。また、この現像剤について、実施例 1 と同様にして画像のそりの測定を行ったところ、そりは僅かに認められたが問題になるものではなかった。さらに、使用したトナーについて、実施例 1 と同様の方法によりトナーの凝集性を測定した結果、何ら凝集塊は観察されず、良好な粉体流動性を持つことが確認された。

【 0 1 8 0 】

なお、この現像剤に含まれるトナーの動的粘弾性測定の周波数依存性から求めた、緩和スペクトルにおける緩和弾性率  $H$  の極小値は  $13 \text{ Pa} / \text{cm}^2$  であり、緩和時間は  $9900 \text{ sec}$  であった。また、 $60$  における貯蔵弾性率の周波数分散曲線の勾配  $K$  は  $0.70 \text{ Pa} / \text{cm}^2 \cdot$  であった。

【 0 1 8 1 】

< 比較例 1 >

現像剤 1 の代わりに現像剤 6 (トナー粒子 6 を含む) を用いた以外は実施例 1 と同様にして定着試験を行った。

この時の定着器からのコールドオフセットの発生はなかったが、定着画像の定着強度は、 $200 \text{ mm} / \text{s}$  より大きい領域で折れ目に画像欠陥が発生した。

【 0 1 8 2 】

また、この現像剤について、実施例 1 と同様にして画像のそりの測定を行ったところ、そりは  $5 \text{ mm}$  であった。さらに、使用したトナーについて、実施例 1 と同様の方法によりトナーの凝集性を測定した結果、何ら凝集塊は観察されず、良好な粉体流動性を持つことが確認された。

【 0 1 8 3 】

なお、この現像剤に含まれるトナーの動的粘弾性測定の周波数依存性から求めた、緩和スペクトルにおける緩和弾性率  $H$  の極小値は  $8 \text{ Pa} / \text{cm}^2$  であり、緩和時間は  $0.08 \text{ sec}$  であった。また、 $60$  における貯蔵弾性率の周波数分散曲線の勾配  $K$  は  $0.89 \text{ Pa} / \text{cm}^2 \cdot$  であった。

【 0 1 8 4 】

< 比較例 2 >

現像剤 1 の代わりに現像剤 5 (トナー粒子 5 を含む) を用いた以外は実施例 1 と同様にして定着試験を行った。

この時の定着器からの剥離性は  $200 \text{ mm} / \text{s}$  以下の定着速度においては良好であったが、これを超える定着速度ではコールドオフセットが発生した。また、 $50 \text{ mm} / \text{s}$  の定着速度において定着不良、ホットオフセットが発生した。

【 0 1 8 5 】

また、この現像剤について、実施例 1 と同様にして画像のそりの測定を行ったところ、そりは  $12 \text{ mm}$  と大きなものであった。さらに、使用したトナーについて、実施例 1 と同様の方法によりトナーの凝集性を測定した結果、何ら凝集塊は観察されず、良好な粉体流

10

20

30

40

50

動性を持つことが確認された。

【0186】

なお、この現像剤に含まれるトナーの動的粘弾性測定の前周波数依存性から求めた、緩和スペクトルにおける緩和弾性率Hの極小値は $930 \text{ Pa} / \text{cm}^2$ であり、緩和時間は $0.09 \text{ sec}$ であった。また、60 における貯蔵弾性率の前周波数分散曲線の勾配Kは $0.10 \text{ Pa} / \text{cm}^2 \cdot$ であった。

【0187】

<比較例3>

現像剤1の代わりに現像剤8(トナー粒子8を含む)を用いた以外は実施例1と同様にして定着試験を行った。

この時の定着器からの剥離性は問題なく、コールドオフセットも確認されなかったが、定着画像の定着強度は、 $400 \text{ mm} / \text{s}$ の条件で画像欠損が確認された。

【0188】

また、この現像剤について、実施例1と同様にして画像のそりの測定を行ったところ、そりは $15 \text{ mm}$ と大きなものであった。さらに、使用したトナーについて、実施例1と同様の方法によりトナーの凝集性を測定した結果、何ら凝集塊は観察されず、良好な粉体流動性を持つことが確認された。

【0189】

なお、この現像剤に含まれるトナーの動的粘弾性測定の前周波数依存性から求めた、緩和スペクトルにおける緩和弾性率Hの極小値は $0.05 \text{ Pa} / \text{cm}^2$ であり、緩和時間は $12000 \text{ sec}$ であった。また、60 における貯蔵弾性率の前周波数分散曲線の勾配Kは $0.09 \text{ Pa} / \text{cm}^2 \cdot$ であった。

【0190】

<比較例4>

現像剤1の代わりに現像剤9(トナー粒子9を含む)を用いた以外は実施例1と同様にして定着試験を行った。

この時の定着器からの剥離性は $100 \text{ mm} / \text{s}$ 以下の定着速度においては良好であったが、 $200 \text{ mm} / \text{s}$ の際に定着不良、コールドオフセットが確認され、満足な画像は得られなかった。このため画像のそりについては確認を行わなかった。また、定着画像の定着強度は、 $100 \text{ mm} / \text{s}$ においても画像欠損が僅かに認められ、コールドオフセットが発生した $200 \text{ mm} / \text{s}$ より高速の条件では確認を行わなかった。

【0191】

さらに、使用したトナーについて、実施例1と同様の方法によりトナーの凝集性を測定した結果、何ら凝集塊は観察されず、良好な粉体流動性を持つことが確認された。

【0192】

なお、この現像剤に含まれるトナーの動的粘弾性測定の前周波数依存性から求めた、緩和スペクトルにおける緩和弾性率Hの極小値は $9 \text{ Pa} / \text{cm}^2$ であり、緩和時間は $0.8 \text{ sec}$ であった。また、60 における貯蔵弾性率の前周波数分散曲線の勾配Kは $0.90 \text{ Pa} / \text{cm}^2 \cdot$ であった。

【0193】

以上のように、実施例で用いた本発明の静電荷現像用トナーは低温のオイルレス定着での良好な剥離性、画像のそりや定着性の定着速度依存性の改善効果、及び保存性を示したが、比較例で用いたトナーでは、定着性、画像のそり等に何らかの問題が発生した。

10

20

30

40

## フロントページの続き

- (72)発明者 中沢 博  
神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロックス株式会社内
- (72)発明者 二宮 正伸  
神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロックス株式会社内
- (72)発明者 前畑 英雄  
神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロックス株式会社内
- (72)発明者 杉崎 裕  
神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロックス株式会社内
- (72)発明者 高木 慎平  
神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロックス株式会社内

審査官 福田 由紀

- (56)参考文献 特開2000-081721(JP,A)  
特開2001-290306(JP,A)  
特開2004-264802(JP,A)  
特開2004-309996(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
G03G 9/08